

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

ALAIN BOULANGER

BACHELIER ES SCIENCES (PHYSIQUE)

STRUCTURES CRISTALLINES ET MOLECULAIRES
DU COMPLEXE DE L'IODURE DE ZINC ET DU COMPLEXE
DE L'IODURE DE CADMIUM AVEC LE BIS(METHYLAMINO)-1,
3 DIMETHYL-2,2 PROPANE

AOUT 1977

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

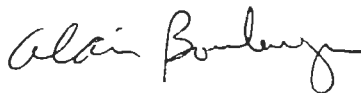
L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RESUME

Les structures cristallines et moléculaires du complexe de l'iodure de zinc avec le bis(méthylamino)-1, 3 diméthyl-2, 2 propane, $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{C}(\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3)]\text{ZnI}_2$, nommé BSNZnI_2 , et du complexe de l'iodure de cadmium avec le bis(méthylamino)-1, 3 diméthyl-2, 2 propane, $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{C}(\text{H}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_3)]\text{CdI}_2$, nommé BSNCdI_2 , sont isotypes et furent résolues par la méthode d'addition symbolique à partir des résultats recueillis d'un diffractomètre automatique à cristal unique du type $\text{P}\bar{1}$ qui utilisait la radiation-X monochromatique $\text{Mo K}\alpha$. Ils cristallisent dans le système monoclinique, groupe spatial $\text{P}2_1/\text{c}$, avec huit molécules par maille élémentaire (deux molécules par unité asymétrique). Les paramètres du réseau sont: $a = 16.935(6)$, $b = 12.831(5)$, $c = 13.372(5)$ Å, $\beta = 102.86(3)^\circ$ pour le BSNZnI_2 et $a = 17.055(5)$, $b = 13.016(4)$, $c = 13.563(4)$ Å, $\beta = 102.54(2)^\circ$ pour le BSNCdI_2 .

L'affinement fut effectué par la méthode des moindres carrés en se servant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf ceux de l'hydrogène dont nous avons employé les facteurs d'agitation thermique isotrope. Une correction fut faite pour l'absorption, mais non pour les extinctions, et le résidu final R était de 0.042 pour le BSNZnI_2 et de 0.039 pour le BSNCdI_2 . La structure cristalline se compose de molécules du type BSNXI_2 , lesquelles se regroupent, *via* des ponts-hydrogène, en deux séries de plans alternés, parallèles au plan bc ; chaque série ne comporte que des molécules reliées par symétrie. Le système hétérocycle à six chaînons chélatés de chaque molécule de l'unité asymétrique adopte une configuration pseudocyclohexane dans laquelle les N-méthyles occupent des positions équatoriales. De plus, l'angle $\text{N}-\text{Cd}-\text{N}$ dans le BSNCdI_2 est définitivement plus petit que l'angle $\text{N}-\text{Zn}-\text{N}$ correspondant dans le BSNZnI_2 , c'est-à-dire 90.7° *versus* 98° .



Alain Boulanger

Camille Chapados, prof.

AVANT-PROPOS

L'idée de poursuivre mes études au-delà du baccalauréat a commencé à l'automne 1971, alors que je touchais à une matière qui m'était inconnue. En effet, la physique du solide m'intéressait vraiment. Après la session d'hiver, session durant laquelle je suivis le second cours de physique du solide, j'ai eu la chance d'être embauché au département de physique de l'UQAM. Mon manque de notions théoriques et pratiques m'a donc amené à m'inscrire à la maîtrise dès janvier 1974. Cette décision m'a permis de travailler plus souvent et plus rationnellement avec un équipement très spécialisé que je crois connaître maintenant assez bien à partir d'une tête goniométrique jusqu'au diffractomètre automatique. De plus cette même décision m'a permis d'approfondir mes connaissances théoriques aussi bien en physique en général qu'en cristallographie. En effet maintenant je commence à comprendre vraiment le pourquoi de telle ou telle partie de la programmation servant aux différents calculs effectués par l'ordinateur. Alors je décidai d'entreprendre la résolution d'une structure moléculaire et d'en publier les résultats, ce qui est chose faite (10).

Je tiens à ce moment à remercier le docteur Pierre Richard qui a su, dans les années qui viennent de s'écouler, m'aider, me diriger et m'encourager, ainsi que messieurs J.F. Guédon et P. Massé pour leur aide du point

de vue informatique en ce qui concerne le traitement de mes données cristallographiques.

Aussi je remercie messieurs W. Kasowski et C. Bordeleau de l'Université de Sherbrooke qui ont fourni les cristaux étudiés.

De plus, je suis reconnaissant envers mes amis et compagnons de travail de l'UQAM pour leur appui et leurs conseils.

Enfin, à l'UQAM, qui par l'entremise de son département de physique a appuyé financièrement ce travail, je dis merci.

TABLE DES MATIERES

	Page
AVANT-PROPOS	i
TABLE DES MATIERES	iii
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES TABLEAUX	v
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: PARTIE THEORIQUE	3
CHAPITRE 2: DETERMINATION DE LA SRRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU COMPLEXE DE L'IODURE DE ZINC AVEC LE BIS(METHYLAMINO)-1, 3 DIMETHYL-2, 2 PROPANE	12
CHAPITRE 3: DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU COMPLEXE DE L'IODURE DE CADMIUM AVEC LE BIS(METHYLAMINO)-1, 3 DIMETHYL-2, 2 PROPANE	34
CONCLUSION	44
APPENDICE : CALCUL DES $\sigma(I)$ ET DES $\sigma(F)$, CHANGEMENT D'AXE, PROGRAMMATHEQUE	47
ANNEXE : FACTEURS DE STRUCTURE	53
BIBLIOGRAPHIE	58

LISTE DES FIGURES

	Page
1. Unité asymétrique du BSNZnI_2	27
2. Stéréogramme des deux molécules composant l'unité asymétrique du BSNZnI_2	28
3. Maille élémentaire du BSNZnI_2	29
4. Stéréogramme de la maille élémentaire du BSNZnI_2	30
5. Patron de diffraction du BSNZnI_2	50a
6. Schéma du système d'axes initial a_1^* , c_1^*	50b
7. Schéma du système d'axes final a_2^* , c_2^*	50c

LISTE DES TABLEAUX

	Page
1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique pour le BSNZnI_2	24
2. Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires pour le BSNZnI_2	
a) Première molécule de l'unité asymétrique	31
b) Deuxième molécule de l'unité asymétrique	32
3. Longueurs et angles des liaisons hydrogènes intermoléculaires pour le BSNZnI_2	33
4. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique pour le BSNCdI_2	39
5. Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires pour le BSNCdI_2	
a) Première molécule de l'unité asymétrique	41
b) Deuxième molécule de l'unité asymétrique	42
6. Longueurs et angles des liaisons hydrogènes intermoléculaires pour le BSNCdI_2	43

grande majorité des organismes vivants autant chez les plantes que chez les animaux dont l'homme. En effet, autant le zinc est nécessaire et bénéfique chez l'homme, autant notre organisme a une très faible tolérance pour le cadmium. Il y a donc lieu d'étudier plus profondément les produits qui les contiennent et se distinguent seulement, du point de vue chimique, par le remplacement de l'un de ces métaux par l'autre comme c'est le cas dans le présent travail. Ceci permettrait peut-être de comprendre pourquoi, par des différences simplement physiques, certains systèmes biologiques réussissent à différencier le zinc du cadmium (12, 13).

CHAPITRE 1

PARTIE THEORIQUE

A) Rappel de cristallographie

En débutant ce rappel, disons nous qu'un cristal est un milieu solide périodique dont l'élément de base est ce qu'on appelle la "maille élémentaire". Cette maille élémentaire se reproduit dans tout l'espace occupé par le cristal et est définie par trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , ainsi que par trois angles α , β et γ , qui sont tels que, en général, on a :

$|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Le volume de cette maille élémentaire est donc donné par : $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$. Il est à noter que ces vecteurs de base ont un domaine de valeurs qui va de quelques Å à quelques centaines d'Å.

Avant de passer au réseau réciproque, une question se pose: par quel moyen technique peut-on arriver après différents calculs à positionner, avec une grande probabilité, les atomes de cette maille élémentaire ? Notre moyen technique doit donc être capable d'une résolution inférieure à 1Å car les distances interatomiques ne sont que de quelques Å. Cette condition élimine donc notre première pensée à savoir le microscope électronique car celui-ci n'a qu'une résolution d'environ 10Å. Bien sûr, on peut aussi avoir envie de faire de l'holographie, mais encore 1Å, la radiation employée doit avoir une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques, i.e. que l'on devrait posséder un laser à rayons-X. Malheureusement pour les cristallographes, un tel instrument n'existe pas. Cependant, les rayons-X eux existent. Nous avons donc recours à la diffraction des R-X qui nous donne cependant ce que nous appelons le réseau réciproque au lieu du réseau réel. C'est-à-dire, que sous l'effet de l'opé-

rateur R-X, le réseau réel (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , α , β , γ) est transformé en réseau réciproque (\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* , α^* , β^* , γ^*) où $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$ et les produits scalaires mixtes sont nuls, c'est-à-dire que:

\vec{a}^* est perpendiculaire au plan bc

\vec{b}^* est perpendiculaire au plan ca

\vec{c}^* est perpendiculaire au plan ab.

Donc, ce que l'on observe, c'est le réseau réciproque. C'est-à-dire que l'on mesure les intensités diffractées I_{hkl} de chaque plan du réseau tridimensionnel défini par les indices de Miller h , k , l . Pour simplifier la notation de ce qui suit, je définis le vecteur \vec{h} par l'équation :

$$\vec{h} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}. \quad .1.$$

B) Calcul des facteurs de structure

Chacune des intensités $I_{\vec{h}}$ que l'on mesure à l'aide d'un détecteur peut s'écrire sous la forme:

$$I_{\vec{h}} = K. T. L. p. U. |\vec{F}_{\vec{h}}|^2 \quad .2.$$

où K: constante pour un ensemble de mesure, cette constante est aussi appelée "facteur d'échelle"

T: facteur de transmission, ce facteur est fonction, entre autres, de la longueur d'onde de la radiation-X utilisée, de la nature chimique ainsi que de la forme externe du cristal

L: facteur de Lorentz qui exprime la durée du passage d'un noeud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald

p: facteur de polarisation qui tient compte du fait que les R-X sont polarisés par réflexion

U: facteur d'agitation thermique qui tient compte de la vibration des atomes, il s'écrit sous la forme: $U = e^{-\frac{C \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ où C= constante

$|F_{\vec{h}}|$: module du facteur de structure

: c'est en fait la racine carrée de l'amplitude du faisceau diffracté dans la direction θ de Bragg. C'est par son intermédiaire que sont reliés la position, la qualité (C,N,H,...) et le nombre d'atomes de la maille élémentaire avec l'intensité diffractée.

Puisque $I_{\vec{h}}$ est proportionnelle au carré du module de $\vec{F}_{\vec{h}}$, il est donc raisonnable de penser que nous connaissons en fait le module de chacun des $\vec{F}_{\vec{h}}$. Nous avons dit précédemment que le facteur de structure dépendait de la position, de la qualité et du nombre d'atomes dans la maille. En effet, chaque facteur de structure pourrait s'évaluer par:

$$\vec{F}_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{r}_j)} \quad .3.$$

où f_j : facteur de diffusion atomique caractéristique de chaque atome ou ion. En première approximation, f_j est proportionnel au numéro atomique Z_j , donc au nombre d'électrons de l'atome j

\vec{r}_j : vecteur-position en coordonnées fractionnaires de l'atome j par rapport à l'origine de la maille:

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad .4.$$

Mais, puisqu'en fait notre maille est un réservoir d'électrons périodique tridimensionnellement, nous allons plutôt écrire le facteur de structure sous la forme:

$$\vec{F}_{\vec{h}} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(\vec{r}) e^{2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{r})} dx dy dz \quad .5.$$

où $\rho(\vec{r})$: densité électronique évaluée en \vec{r}

V : volume de la maille élémentaire donné par: $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$.

Il ne faut pas oublier que notre but est de connaître la position de chacun des atomes dans la maille élémentaire, c'est-à-dire, que nous voulons en fait connaître $\rho(\vec{r})$. Pour réaliser notre but, nous faisons appel au théorème de Fourier qui dit: " Toute fonction périodique peut être décomposée d'une manière unique en une somme de termes eux-mêmes périodiques". On peut démontrer, à partir de l'équation .5., que la densité électronique en un point de la maille de coordonnées \vec{r} est égale à:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \vec{F}_{\vec{h}} e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad .6. .$$

C) Problème des phases

D'après l'équation .6., il est possible d'obtenir $\rho(\vec{r})$, si on connaît suffisamment de $\vec{F}_{\vec{h}}$. Il est en effet assez facile grâce à l'équation .2. d'obtenir le module de tous les $\vec{F}_{\vec{h}}$ des intensités $I_{\vec{h}}$ mesurées, cependant la phase de chacun de ces vecteurs nous est strictement inconnue:

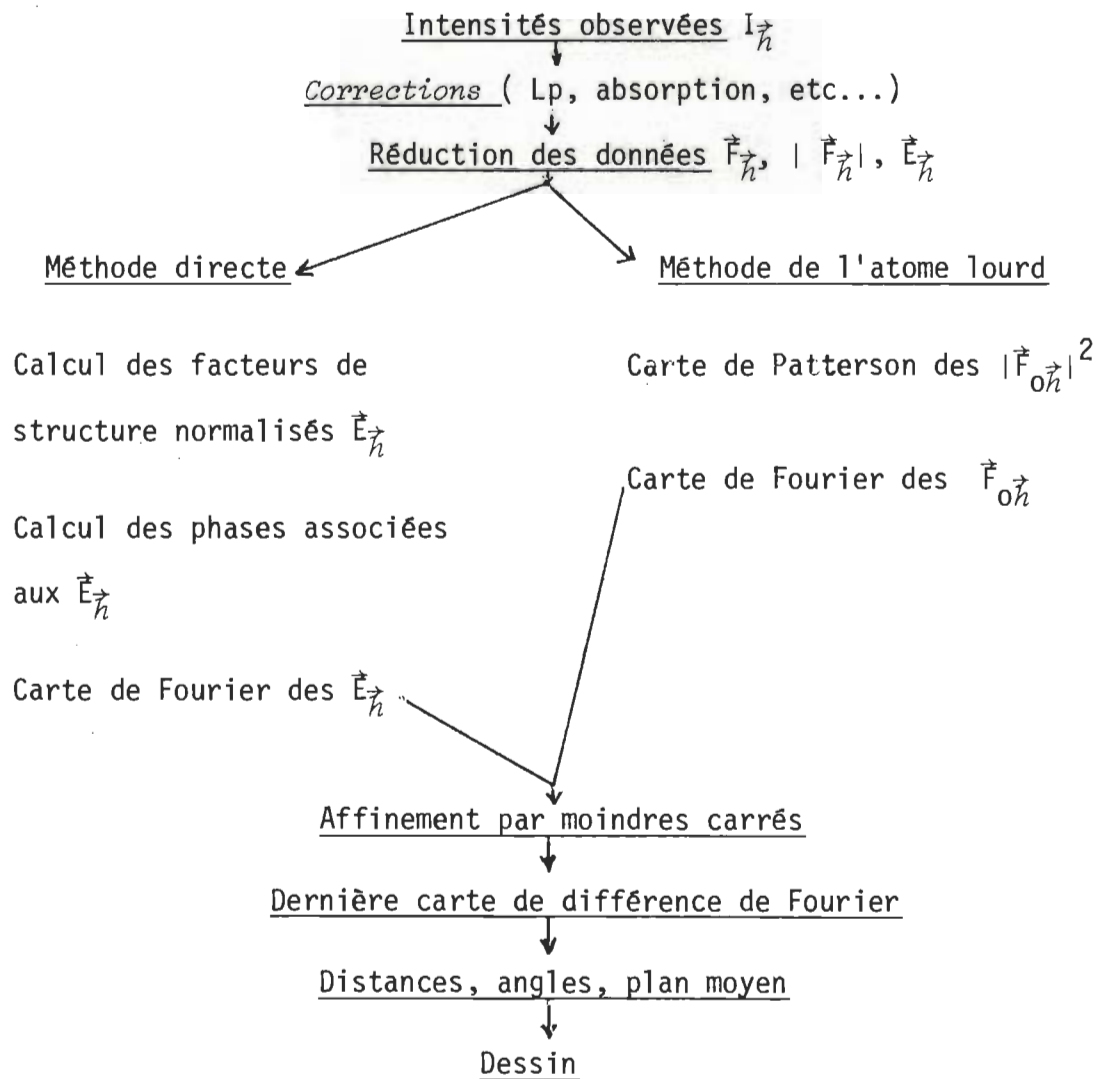
$$\vec{F}_{\vec{h}} = |\vec{F}_{\vec{h}}| e^{i\alpha_{\vec{h}}} \quad \text{où } \alpha_{\vec{h}} \text{ est la phase associée à } \vec{F}_{\vec{h}}.$$

Or le but de l'analyse cristallographique étant de trouver les coordonnées (x,y,z) de chacun des atomes de la maille élémentaire, on doit absolument compléter la chaîne suivante:

$$I_{\vec{h}} \rightarrow |\vec{F}_{\vec{h}}| \rightarrow \vec{F}_{\vec{h}} \rightarrow \rho(\vec{r}) \rightarrow (x,y,z) .$$

N.B. L'intérêt cristallographique est de trouver les (x,y,z) de chaque atome, mais la physique volontiers à la connaissance de $\rho(\vec{r})$ afin de connaître Ψ (Ψ est la fonction d'onde associée à la configuration électronique périodique du cristal). En effet, la connaissance de Ψ dit beaucoup quant aux propriétés électriques, magnétiques et énergétiques des cristaux.

D) Opérations conduisant à la détermination d'une structure cristalline par diffraction des rayons-X.



E) 1- Méthode directe

Plusieurs méthodes menant à la résolution d'une structure cristalline peuvent être qualifiées de "directes" suivantes les circonstances: telles la présence d'un atome lourd, la découverte d'un groupe d'atomes (ex: anneau benzénique) dans une carte de Patterson. Cependant, le terme "directe" est habituellement réservé aux méthodes qui tentent de déduire les phases $\alpha_{\vec{h}}$ des facteurs de structures $\vec{F}_{\vec{h}}$ directement des intensités diffractées mesurées par des arguments mathématiques.

D'ailleurs, Sayre (14) a démontré que:

$$\vec{F}_{\vec{h}} = \sum_{\vec{h}'} \vec{F}_{\vec{h}'} \cdot \vec{F}_{\vec{h}-\vec{h}'} \quad .7.$$

Si on se sert de l'information suivant laquelle la densité électronique est due à des atomes discrets, nous pouvons convertir les facteurs de structure par des facteurs de structure normalisés définis par:

$$|\vec{E}_{\vec{h}}|^2 = \frac{|\vec{F}_{\vec{h}}|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad .8. ,$$

où la phase des $\vec{E}_{\vec{h}}$ est la même que celle des $\vec{F}_{\vec{h}}$. Alors l'équation .7. peut être réécrite sous la forme:

$$\vec{E}_{\vec{h}} = \sum_{\vec{h}'} \vec{E}_{\vec{h}'} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'} \quad .9. .$$

a) Groupe spatial centrosymétrique

Si le groupe spatial est centrosymétrique, c'est-à-dire que pour chaque atome en (x,y,z), il en existe un autre identique en (-x,-y,-z), il est facile de démontrer que tous les $\alpha_{\vec{h}}$ sont égaux à 0 ou π , ce qui implique que:

$$\vec{E}_{\vec{h}} = \pm |\vec{E}_{\vec{h}}| \quad .10. .$$

Si $\vec{E}_{\vec{h}}$, $\vec{E}_{\vec{h}'}$ et $\vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}$ sont grands alors:

$$\vec{E}_{\vec{h}} \approx \vec{E}_{\vec{h}'} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'} \quad .11. .$$

Donc, si on regarde uniquement les signes, voir .10., on peut déduire que: $s\vec{E}_{\vec{h}} \approx s\vec{E}_{\vec{h}'} \cdot s\vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}$.12. .

Puisque l'on doit fixer certaines variables (on doit fixer l'origine, l'énantiomorphe,...), on les fixe alors avec des phases. Donc puisqu'on connaît, pour les avoir choisis, quelques signes au départ, ceci suffit pour en déterminer un certain nombre: donc de déterminer la structure cristalline.

b) Groupe spatial non-centrosymétrique

Pour ces groupes spatiaux, la détermination d'une structure cristalline est plus ardue car les $\alpha_{\vec{h}}$ peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre $-\pi$ et π . Dans ce cas,

$$\alpha_{\vec{h}} \approx \sum_{\vec{h}'} \alpha_{\vec{h}'} + \alpha_{\vec{h}-\vec{h}'} \quad .13.,$$

est l'équation qui régit l'ensemble des valeurs des phases des $\vec{F}_{\vec{h}}$.

Si $\vec{E}_{\vec{h}}$, $\vec{E}_{\vec{h}'}$ et $\vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}$ sont grands, on peut écrire l'équation .13. sous la forme:

$$\alpha_{\vec{h}} \approx \frac{\sum_{\vec{h}'} |\vec{E}_{\vec{h}'} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}| (\alpha_{\vec{h}'} + \alpha_{\vec{h}-\vec{h}'})}{\sum_{\vec{h}'} |\vec{E}_{\vec{h}'} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}|} \quad .14. .$$

Puis, quand on a déterminé quelques phases, on emploie la méthode de la tangente:

$$\tan(\alpha_{\vec{h}}) \approx \sum_{\vec{h}'} \frac{|\vec{E}_{\vec{h}'} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}| \sin(\alpha_{\vec{h}'} + \alpha_{\vec{h}-\vec{h}'})}{|\vec{E}_{\vec{h}'} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}| \cos(\alpha_{\vec{h}'} + \alpha_{\vec{h}-\vec{h}'})} \quad .15.$$

pour trouver les autres, donc on détermine la structure.

E) 2- Méthode de l'atome lourd ou de Patterson

La méthode décrite ici est la méthode ayant servi pour la détermination des deux structures cristallines présentées dans ce mémoire. Comme nous l'avons vu précédemment le problème crucial pour déterminer une structure est le problème de la détermination des phases associées aux facteurs de structure. Patterson contourne cette difficulté en développant une méthode qui consiste à faire une synthèse avec le carré des facteurs de structure observés $\vec{F}_{0\vec{h}}$, en obtenant ainsi la convolution de la densité électronique avec elle-même.

Il réécrit donc l'équation .6. sous la forme:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \vec{F}_{0\vec{h}} e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad .16.$$

Il définit ensuite un vecteur-espacement \vec{U} tel que:

$$\rho(\vec{r} + \vec{U}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \vec{F}_{0\vec{h}} e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot (\vec{r} + \vec{U}))} \quad .16.a$$

d'où le produit de convolution de la densité électronique par elle-même, $P(\vec{U})$, se définit par:

$$P(\vec{U}) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r} + \vec{U}) \, dx \, dy \, dz \quad .17.$$

Donc $P(\vec{U})$ est en fait donné, en combinant les équations 15, 16 et 17,

$$\text{par:} \quad P(\vec{U}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |\vec{F}_{0\vec{h}}|^2 e^{2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{U})} \quad .18.$$

Cette carte, comprendre "map", est assez difficile à interpréter du fait qu'elle donne, pour N atomes, N^2 pics dont N sont à l'origine, de sorte qu'il reste $(N^2 - N)$ pics sur la carte. Cependant la présence d'un atome lourd dans la maille est assez visible sur cette carte.

Maintenant que l'on connaît l'un des \vec{r}_j , en fait le plus important en contribution dans l'équation .3. modifiée:

$$\vec{F}_{0\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r}_j)} \quad .19.$$

que l'on peut réécrire, pour isoler l'atome lourd, comme:

$$\vec{F}_{0\vec{h}} = f_1 e^{2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r}_1)} + \sum_{j=2}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r}_j)} \quad .20.$$

Si on nomme $\vec{F}_{c\vec{h}}$, le facteur de structure calculé, on peut poser:

$$\vec{F}_{c\vec{h}} = f_1 e^{2\pi i\alpha_1} = f_1 e^{2\pi i\alpha_c} \quad .21..$$

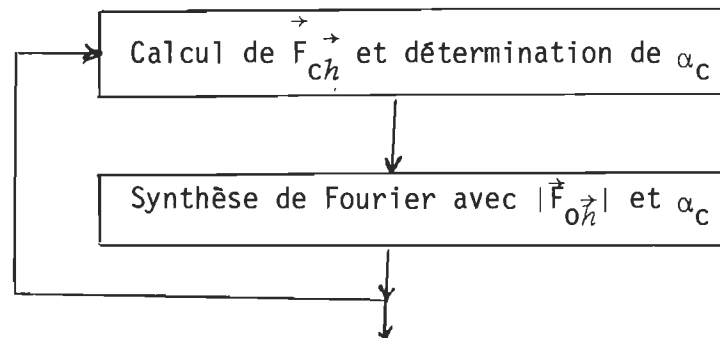
Il s'agit maintenant de regarder la densité électronique donnée par l'équation .16., en posant que:

$$\vec{F}_{0\vec{h}} = |\vec{F}_{0\vec{h}}| e^{2\pi i\alpha_c} \quad .22.$$

alors l'équation .16. devient:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |\vec{F}_{0\vec{h}}| e^{2\pi i\alpha_c} \cdot e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})} \quad .23.$$

Cette carte de la densité électronique nous fait apparaître ce que l'on connaît déjà à savoir les coordonnées x, y, z de l'atome lourd et de nouveaux atomes. Si on fait quelques fois la boucle ci-dessous, on en sort bientôt tous les atomes:



Donc on parvient même en contournant le problème des phases à déterminer des structures cristallines.

CHAPITRE 2

A) Partie expérimentale

1- Préparation

Les cristaux de BSNZnI_2 furent préparés par deux des auteurs de (10) soient messieurs W. Kasowski et C. Bordeleau, et une description de la synthèse est donnée dans (1).

2- Identification de la molécule

Nom: complexe de l'iodure de zinc avec le

BIS(METHYLAMINO)-1, 3 DIMETHYL-2, 2 PROPANE.

Formule chimique: $[(\text{CH}_3)_2 - \text{C} - (\text{CH}_2 - \text{N}(\text{H}) \text{CH}_3)_2 - \text{ZnI}_2]$

Symbole: BSNZnI_2

Densité observée: 2.08 g/cc (par flottation)

Coefficient d'absorption linéaire pour $\text{MoK}\alpha$: 61.6 cm^{-1}

Couleur des cristaux: blanche

Nombre d'électrons par molécule: 210

3- Mesures cristallographiques

Le cristal choisi pour l'étude cristallographique est un cristal "unique" de la forme d'un prisme dont les dimensions sont d'environ $0.25 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}$. L'extinction systématique des réflexions $0k0$ pour $k \neq 2n$ et des réflexions $h0l$

pour $l \neq 2n$ observée sur les photographies de précession et les photographies de Weissenberg a permis d'établir que le BSNZnI_2 appartient au groupe spatial $P2_1/c$. Les dimensions de la maille élémentaire alors calculées approximativement étaient les suivantes:

$$|\vec{a}| = 19.11 \text{ \AA}$$

$$|\vec{b}| = 12.79 \text{ \AA}$$

$$|\vec{c}| = 13.37 \text{ \AA}$$

$$\beta = 120.5^\circ$$

$$V = 2816 \text{ \AA}^3$$

ce qui laissait prévoir 8 molécules par maille élémentaire, donc 1680 électrons par maille élémentaire.

En effet, le nombre Z de molécules par maille élémentaire étant donné par: $Z = \frac{\rho V}{\text{P.M.}}$ (ce nombre devant être un entier)

où $\rho = 2.08 \text{ g/cc}$: densité observée du BSNZnI_2

$V = 2816. \text{ \AA}^3$: volume de la maille élémentaire

$\text{P.M.} = 449.41 \text{ U.A.}$: poids moléculaire = $\sum_i (\text{poids atomique})_i$

$$\text{i.e. } Z = \frac{(2.08 \text{ g/cc}) (2816. \text{ \AA}^3)}{449.41 \text{ U.A.}}$$

$$\text{où } \frac{1 \text{ g}}{\text{cc}} = \frac{6.024 \times 10^{23} \text{ U.A.}}{(10^8 \text{ \AA})^3} = \frac{0.6024 \text{ U.A.}}{\text{\AA}^3}$$

$$\text{alors } Z = \frac{(2.08 \times 0.6024 \frac{\text{U.A.}}{\text{\AA}^3}) \times (2816. \text{\AA}^3)}{449.41 \text{ U.A.}} \approx 7.85$$

donc $Z = 8$ (car Z doit être entier)

ce qui nous donnerait une densité calculée de 2.11 g/cc.

Les paramètres de cette première maille élémentaire furent donc déterminés avec précision en affinant par la méthode des moindres carrés a , b , c et β avec 2θ , ω et χ pour 15 réflexions bien centrées sur le diffractomètre automatique Syntex PI de l'UQAM. Ces paramètres affinés se lisaient:

$$\begin{aligned} |\vec{a}| &= 19.100 \quad (7) \text{ \AA} \\ |\vec{b}| &= 12.831 \quad (5) \text{ \AA} \\ |\vec{c}| &= 13.372 \quad (5) \text{ \AA} \\ \beta &= 120.19 \quad (3)^\circ \\ V &= 2832.8 \quad (1.7) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

L'idée de cet angle β pour la première maille élémentaire nous est venue à la suite d'observations de notre cristal au moyen d'un goniomètre optique. En effet, celui-ci nous permettait d'observer que deux des faces de notre cristal faisaient entre elles un angle d'environ 120° . Cependant au stade du centrage des 15 réflexions précitées, l'ordinateur du Syntex PI, dont un des programmes permet de calculer les mailles possibles à partir d'un ensemble de points, chacun

étant défini par un 2θ , un ω et un χ , nous avertissait de la possibilité d'une autre maille élémentaire qui donnait elle aussi 8 molécules par maille élémentaire. Cependant, cette deuxième maille élémentaire possédait un angle β qui était plus près de 90° .

Nous sommes donc retournés au point de départ avec un autre cristal dans l'orientation suggérée par l'ordinateur. Cette nouvelle orientation du cristal nous permet, par la méthode de précession, de retrouver les deux mailles élémentaires possibles très facilement. Les extinctions systématiques demeuraient les mêmes pour les deux systèmes, alors nous étions pour les deux cas dans le groupe spatial $P2_1/c$. Cependant, puisque l'angle β de la seconde maille élémentaire était plus près de 90° , la convention suggérait de choisir celle-ci plutôt que la première comme maille élémentaire. Donc nous sommes retournés à l'ordinateur avec les paramètres de cette deuxième maille. Une fois ceux-ci affinés par la même méthode que précédemment, ils se lisaient finalement:

$$|\vec{a}| = 16.935 (6) \text{ \AA}$$

$$|\vec{b}| = 12.831 (5) \text{ \AA}$$

$$|\vec{c}| = 13.372 (5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 102.86 (3)^\circ$$

$$V = 2832.8 (1.7) \text{ \AA}^3$$

Dans l'appendice B, nous expliquons le changement d'axes effectué à partir du réseau réciproque. Nous avons ensuite mesuré 2809 réflexions dans $\frac{1}{4}$ de la sphère d'Ewald avec un 2θ maximum = 40° sur ce diffractomètre par la méthode $\theta/2\theta$ avec la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71069$), filtrée par un monochromateur au graphite avec un angle d'incidence $\theta = \frac{11.81^\circ}{2}$. Le monochromateur ne laissera donc passer que la radiation $K\alpha$ du Molybdène alors qu'il arrêtera toute autre radiation comme la $K\beta$ et le bruit. Cependant, à cause de l'ouverture angulaire $\Delta\phi$ du faisceau de R-X non filtré, l'angle d'incidence de ce faisceau sur le monochromateur sera compris entre $\theta' = \theta - \frac{\Delta\phi}{2}$ et $\theta'' = \theta + \frac{\Delta\phi}{2}$. De la relation $\lambda = 2d \sin\theta$, on déduit que le faisceau filtré aura une bande de largeur $\Delta\lambda$ qui contiendra la longueur d'onde caractéristique de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. De ce fait, on observe un dédoublement de chacun des points de diffraction.

Nous avons utilisé une vitesse de balayage variant entre $\frac{1}{2}(2\theta)^\circ/\text{minute}$ et $24(2\theta)^\circ/\text{minute}$, et le fond continu (B_1 et B_2), de part et d'autre de chaque réflexion, fut mesuré durant un temps égal à la moitié du temps total pour la mesure de la réflexion.

L'intensité nette I est donc obtenue en faisant $I = P - (B_1 + B_2)$ où P est le compte total pour le balayage d'une réflexion. Un

balayage de 2.6° en 2θ fut choisi avec un accroissement en fonction de 2θ pour tenir compte du dédoublement de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Les deux réflexions standards que nous avons choisies sont demeurées constantes à 2σ (voir appendice A) près tout au long de l'expérience. Des 2809 réflexions mesurées, nous en avons retenues 1828 considérées comme observables ($I > 2\sigma$) pour la détermination de la structure et pour l'affinement. La correction pour l'absorption et la correction Lorentz-polarisation ont été effectuées au moyen des programmes ABSORB et DATRDN de la programmation "X-Ray System", version juin 1972 (11). En effet une correction pour l'absorption doit être effectuée si le coefficient d'absorption linéaire μ est plus grand qu'environ 20cm^{-1} , car alors on dit que l'échantillon est opaque aux R-X, donc très absorbant.

Dans notre cas, $\mu > 20\text{cm}^{-1}$, une correction fut donc appliquée. Alors l'intensité observée, I_{obs} , dut donc être modifiée et donc multipliée par $e^{\mu t}$ où t est le chemin parcouru dans le cristal.

La correction Lorentz-polarisation, en fait, est une double correction. La première appelée "Facteur de Lorentz" ou "L", exprime la durée du passage d'un noeud du réseau réciproque à travers la sphère d'Ewald. Pour le diffractomètre, ce facteur est donné par $L = 1/\sin 2\theta$. La seconde, appelée "polarisation" ou "p", exprime le fait que les R-X, étant des radiations

électromagnétiques, sont polarisés par réflexion. L'intensité du faisceau diffracté est atténuée par le facteur p:

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

Cependant, si on utilise un cristal comme monochromateur (notre cas), le faisceau qui arrive sur le cristal sera donc déjà polarisé. Donc à cette polarisation, s'ajoutera celle due au cristal, si bien que:

$$p = \frac{(\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_M)}{(1 + \cos^2 2\theta_M)}$$

dans notre cas $2\theta_M = 11.81$

B) Résolution et affinement de la structure

Les calculs se rapportant à la résolution et à l'affinement de la structure du BSNZnI_2 , ont été effectuées sur l'ordinateur C.D.C. CYBER de l'Université du Québec, au moyen de la programmation X-Ray 1972 System (11). L'affinement fut effectué par la méthode des moindres carrés, avec une matrice complète.

Les moyennes et distributions statistiques sur les facteurs de structure normalisés E furent les suivantes (programme NORMSF de (11)):

Théoriques

	Centro-symétrique	Non-centro-symétrique	Expérimentales
$\langle E \rangle$	0.798	0.866	0.767
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0.969	0.736	1.008
$\langle E ^2 - 1 ^2 \rangle$	2.000	1.000	2.875
$ E > 3$	0.27 %	0.01 %	0.12
$ E > 2$	4.55 %	1.83 %	4.37
$ E > 1$	31.73 %	36.79 %	30.97

Nous avons déterminé les signes de 447 facteurs de structure avec $|E|$ 1.4 par la méthode directe (programme SINGEN et PHASE de (11)). Ensuite nous avons fait des sections de densité électronique perpendiculaire à l'axe b à l'échelle 1 pouce (2.54cm) = 1Å.

Cette carte de densité électronique nous est donnée par:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{0\vec{h}} e^{-2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{r})}$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique, V le volume de la maille élémentaire et $F_{0\vec{h}}$ le facteur de structure (vecteur) observé.

Puisque nous connaissons le signe de 447 facteurs de structure, ceci nous permet donc de tracer une première carte de densité électronique. Ceci nous a permis de localiser les atomes de zinc et d'iode. Nous avons affiné les positions et les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes, et après 3 cycles (programme CRYLSQ de (11)), le facteur résiduel $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ est tombé à 0.182. Nous profitons ici de l'occasion pour expliquer le plus brièvement possible ce que nous voulons dire lorsque nous parlons d'affinement. D'abord disons que les

affinements que nous faisons sont appelés "affinements par moindres carrés".
Voici donc un exemple d'affinement tenant compte des lignes ci-haut.

exemple: supposons que l'on ait une série de 447 valeurs expérimentales F_o et qu'on calcule 447 valeurs théoriques F_c d'après un modèle comportant 12 paramètres ajustables; ces paramètres étant la position x, y, z de chacun des 3 atomes en plus du facteur d'agitation thermique isotrope U de chacun. Le postulat des moindres carrés énonce que le meilleur ensemble de paramètres est celui qui minimise l'écart au carré sur l'ensemble des mesures, soit $r = \sum \omega (F_o - F_c)^2$ minimum où ω est le poids statistique de la précision de la donnée F_o en question.

Or pour que ce r soit minimum, il faut que chacun des $\left(\frac{\partial r}{\partial p_n}\right)$ soit nul. C'est-à-dire qu'il faut que:

$$\sum \omega (F_o - F_c) \frac{\partial F_c}{\partial p_1} = 0$$

$$\sum \omega (F_o - F_c) \frac{\partial F_c}{\partial p_2} = 0$$

$$\sum \omega (F_o - F_c) \frac{\partial F_c}{\partial p_{12}} = 0$$

Si la fonction décrivant F_c était linéaire, les calculs seraient relativement simples et on obtiendrait en un seul calcul les valeurs optimum des p_i . Mais en cristallographie l'équation qui décrit F_c n'est pas linéaire. Pour lui donner la forme d'une équation linéaire et la rendre accessible aux "moindres carrés", on fait un développement en série de

Taylor, en ne considérant que les termes de premier ordre. En négligeant ainsi les termes d'ordres supérieurs, on simplifie le problème mathématique mais on admet implicitement qu'il faudra plusieurs cycles de moindres carrés (et non un seul) pour converger vers le résultat final.

Une série différence de Fourier (programme FOURR de (11) nous a permis de localiser tous les atomes de carbone et d'azote. Cette série différence de Fourier est une carte de densité électronique obtenue en se servant de $(F_{o\vec{h}} - F_{c\vec{h}})$ au lieu de $F_{o\vec{h}}$ dans l'équation:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{o\vec{h}} e^{-2\pi i(\vec{h} \cdot \vec{r})}$$

cette carte représente donc la différence entre la densité électronique de la maille directe et celle qui correspond au modèle.

Nous avons refait 4 cycles d'affinement en incluant les atomes de carbone et d'azote avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, et la valeur de R est alors passée à 0.120. Nous avons ensuite introduit les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, et après 3 cycles d'affinement la valeur de R s'est stabilisée à 0.043.

Nous avons refait alors une série différence de Fourier dans l'espoir de voir apparaître les atomes d'hydrogène, mais cette tentative s'est avérée infructueuse, les pics où auraient dû se trouver les atomes d'hydrogène étant du même ordre de grandeur que le fond continu sur les sections de densité électronique. Ceci peut être attribué à l'influence de la forte

densité électronique des atomes d'iode et des atomes de zinc qui masque la contribution du nuage électronique de l'hydrogène. De plus, si on regarde la contribution fractionnaire d'un atome A_j ayant le facteur de diffusion f_j au carré du facteur de structure $|F_0|^2$, i.e. à l'intensité diffractée, elle est en moyenne donnée par: $\frac{f_j^2}{\sum f_j^2}$ où la

sommation s'effectue sur tous les atomes de la maille élémentaire.

Dans notre cas, la contribution d'un atome d'hydrogène sera donnée par:

$$\frac{1}{2(253)^2 + 1(30)^2 + 2(7)^2 + 7(6)^2 + 18(1)^2} = \frac{1}{4077} \approx 0.02\%$$

et est très faible quand on pense au standard de précision maximale de 3% pouvant être atteint dans des conditions optimum de mesure des intensités selon "American Crystallographic Association, 1965).

A ce stade, puisque la coordination tétraédrique des atomes de carbone C(1,1), C(1,3), C(2,1) et C(2,3) et des atomes d'azote N(1,1), N(1,2), N(2,1) et N(2,3) est connue, nous avons calculé (programme BONDAT de (11) et introduit leurs atomes d'hydrogène dans l'affinement en bloquant leurs facteurs d'agitation thermique isotrope à $U = 0.03$. Après 4 cycles d'affinement supplémentaires, tous les atomes ayant des facteurs d'agitation thermique anisotrope, sauf les atomes d'hydrogène, le facteur résiduel R s'est stabilisé à sa valeur finale 0.042. Dans les mêmes conditions, le facteur résiduel pondéré avec $\omega = 1/\sigma_F^2$

$$R_\omega = [\sum \omega (|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}$$

est tombé à la valeur 0.067.

Pour l'affinement, nous avons utilisé les facteurs de diffusion donnés dans (4) pour les atomes de Zn, I, N et C, et les facteurs de diffusion donnés dans (6) pour l'hydrogène. La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans l'annexe. Le tableau 1 contient les coordonnées atomiques fractionnaires et les coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$) a,b

Atome	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn(1)	2913(1)	5742(2)	1660(2)	518(14)	519(14)	603(14)	-20(11)	117(11)	54(11)
I(1,1)	1540(1)	6044(1)	463(1)	677(10)	850(11)	688(9)	-9(8)	-20(8)	112(8)
I(1,2)	3404(1)	3864(1)	2035(1)	743(11)	492(9)	1337(14)	62(8)	200(10)	132(9)
N(1,1)	3843(10)	6533(11)	1254(12)	873(122)	471(94)	658(104)	-82(84)	293(101)	-63(81)
N(1,2)	2953(13)	6463(11)	3027(16)	790(136)	507(115)	665(105)	-8(107)	69(102)	37(107)
C(1,1)	4502(16)	6672(23)	2163(21)	579(184)	896(184)	1000(232)	-108(143)	152(146)	-3(166)
C(1,2)	4347(12)	7303(18)	3058(13)	688(150)	1119(185)	272(105)	-319(134)	-16(108)	-21(121)
C(1,3)	3794(15)	6654(19)	3607(17)	967(195)	920(180)	533(139)	-157(149)	50(147)	-78(134)
C(1,4)	4128(15)	6055(17)	384(17)	1267(201)	914(168)	906(160)	-300(152)	708(154)	-319(141)
C(1,5)	2463(12)	5925(16)	3676(16)	713(145)	874(156)	913(151)	-88(122)	363(126)	354(131)
C(1,6)	5178(14)	7393(24)	3855(16)	700(179)	2079(299)	567(142)	-539(182)	-275(135)	75(166)
C(1,7)	3988(17)	8371(17)	2686(19)	1672(252)	541(151)	1204(203)	71(155)	585(184)	69(142)
Zn(2)	7154(1)	2986(2)	2689(2)	552(14)	536(13)	480(12)	-60(11)	144(11)	44(11)
I(2,1)	8558(1)	3182(1)	3853(1)	609(9)	797(10)	621(8)	-55(8)	92(7)	120(8)
I(2,2)	6683(1)	4396(1)	1333(1)	954(11)	662(9)	622(9)	-95(8)	85(8)	209(8)
N(2,1)	6282(9)	2858(11)	3509(10)	619(108)	466(92)	395(82)	-215(81)	223(81)	-92(75)
N(2,2)	6999(10)	1555(13)	2007(12)	555(140)	630(106)	635(114)	65(92)	26(99)	13(94)
C(2,1)	5541(14)	2386(16)	2900(17)	864(178)	533(137)	763(162)	186(123)	523(144)	150(121)
C(2,2)	5636(12)	1292(14)	2466(14)	839(154)	569(129)	630(126)	-126(110)	458(121)	-99(110)
C(2,3)	6137(14)	1323(17)	1646(15)	834(188)	588(146)	464(126)	4(122)	-30(123)	-119(107)
C(2,4)	6094(14)	3899(14)	3915(16)	1420(210)	428(124)	874(152)	37(126)	613(148)	-176(114)
C(2,5)	7465(13)	1454(17)	1172(16)	1118(178)	948(163)	911(152)	-3(140)	826(145)	-244(136)
C(2,6)	4743(13)	972(19)	1868(19)	706(165)	1075(190)	1291(202)	-425(142)	124(150)	-236(160)
C(2,7)	5944(12)	512(14)	3295(13)	883(152)	567(122)	534(118)	107(113)	256(109)	232(106)

Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
H(1,1)	3745(88)	7326(115)	1070(109)	H(2,1)	6361(98)	2369(128)	4131(127)
H(1,2)	2862(142)	6954(157)	3056(179)	H(2,2)	7346(123)	1443(153)	2544(139)
H(1,3)	4841(95)	5803(128)	2448(116)	H(2,3)	5395(102)	2844(134)	2338(130)
H(1,4)	4791(137)	6779(197)	2001(178)	H(2,4)	5267(106)	2350(138)	3376(133)
H(1,5)	3380(95)	5717(136)	3757(119)	H(2,5)	5918(105)	1834(138)	1171(131)
H(1,6)	3880(101)	6957(132)	4282(134)	H(2,6)	6158(96)	622(138)	1294(125)

a. Le facteur de température de chaque atome est de la forme $\exp[2\pi^2(a^2h^2U_{11}+b^2k^2U_{22}+c^2l^2U_{33}+2a*b*hkU_{12}+2a*c*hlU_{13}+2b*c*klU_{23})]$.

b. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

NB. 1. Pour l'uniformité du tableau ci-dessus, les écarts-types sont écrits de manière à toucher le dernier chiffre significatif.

2. Les coordonnées x,y,z, sont des coordonnées fractionnaires donc sans unités. ex: $x=X/a$ où X est la position vraie de l'atome en Å et a est le paramètre de maille en Å.

C) Description de la structure

La fig. 1 montre les deux molécules composant l'élément asymétrique du BSNZnI_2 alors que la fig. 2 en donne le stéréogramme. Le tableau 2 contient les distances et les angles des liaisons intramoléculaires, alors que le tableau 3 contient les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogènes intermoléculaires. La fig. 3 représente la maille élémentaire ainsi que l'empilement des molécules dans la structure tandis qu'à la fig. 4, on donne le stéréogramme de cette maille élémentaire. Dans le but de donner dans la fig. 3 et la fig. 4 les schémas les plus représentatifs possible de la maille élémentaire et de l'empilement, nous avons cru préférable de déplacer l'origine de la maille élémentaire, qui se trouve conventionnellement sur un centre de symétrie, de $\frac{1}{4}$ en x et de $\frac{1}{4}$ en y. Conséquemment, les positions équivalentes du groupe $P2_1/c$ qui étaient: x, y, z; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} ; \bar{x} , $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$; x, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$, s'en trouvent modifiées et deviennent: x, y, z; $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}-y$, \bar{z} ; $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$; x, \bar{y} , $\frac{1}{2}+z$.

L'assemblage cristallin est constitué par 2 séries de plans alternés, parallèles au plan bc, chaque série ne comportant que des molécules reliées par symétrie. Chaque plan de la première série est formé par le développement des symétries de la première molécules de l'élément asymétrique dont les atomes sont du type *atome*(1,j) et chaque plan de la deuxième série est formé par le développement des symétries de la deuxième molécule de l'élément asymétrique dont les atomes sont de type *atome*(2,j). Les molécules de chaque plan sont reliées entre elles par des centres de symétrie et par des axes de symétrie hélicoïdale 2_1 . La liaison entre deux molécules reliées par un centre de symétrie est assurée par des ponts hydrogène du

type: $N(i,1)-H(i,1)---I(i,1)$, faisant ainsi le raccordement dans la direction z , alors que la liaison entre deux molécules reliées par un axe de rotation hélicoïdale 2_1 est assurée par des ponts hydrogène du type: $N(i,2)-H(i,2)---I(i,2)$, faisant ainsi le raccordement dans la direction y . Les ponts hydrogène forment donc un réseau bidimensionnel parallèle au plan bc . Les seules forces qui semblent exister dans la direction x entre 2 plans adjacents sont les forces de Van der Waals.

Comme nous pouvons le constater à la fig. 4, qui représente un stéréogramme de la maille élémentaire vue dans la direction $[010]$, les plans ont une épaisseur de 2 molécules ($\approx 8\text{\AA}$) dans la direction $[100]$. La seule différence qui existe entre les plans de la première série (partie inférieure à la fig. 2) et les plans de la deuxième série (partie supérieure de la fig. 2) est leur orientation dans l'espace.

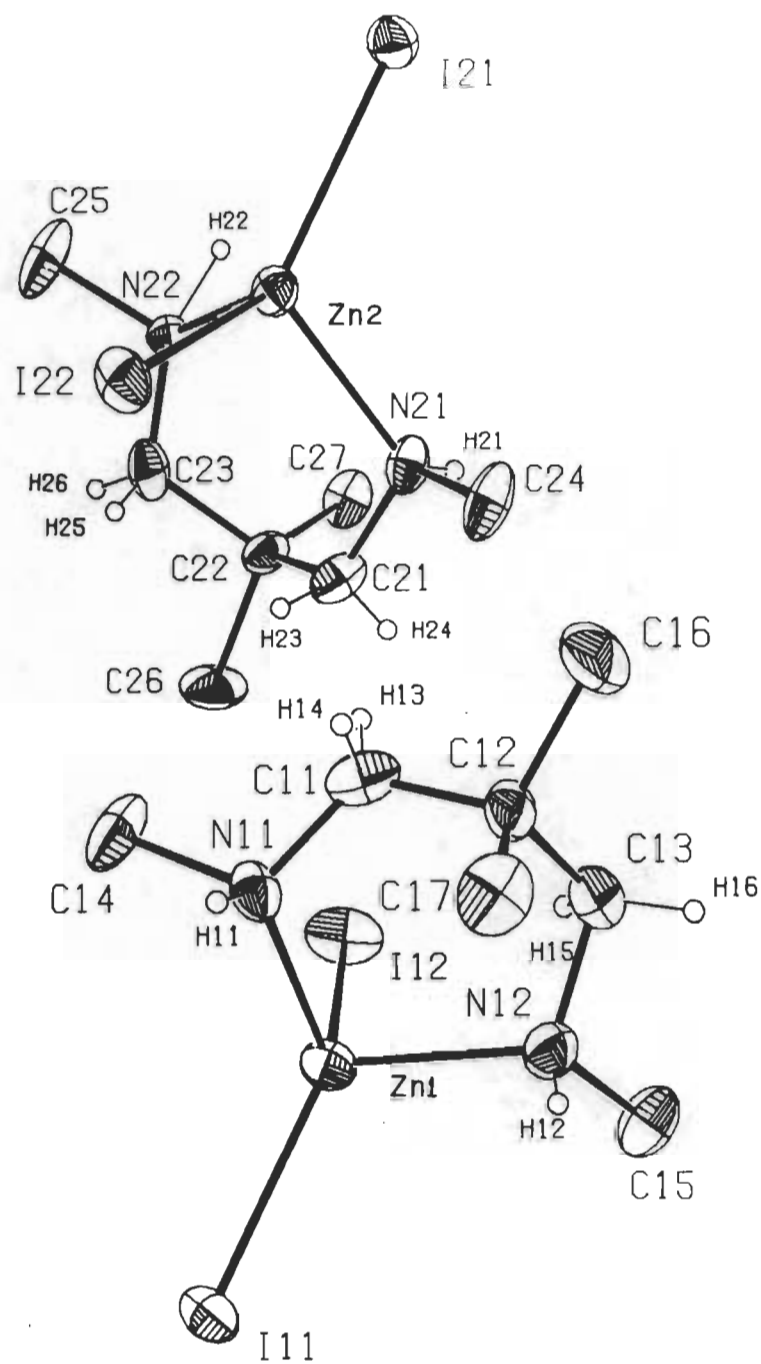


Fig. 1 Unité asymétrique du BSNZnI₂.

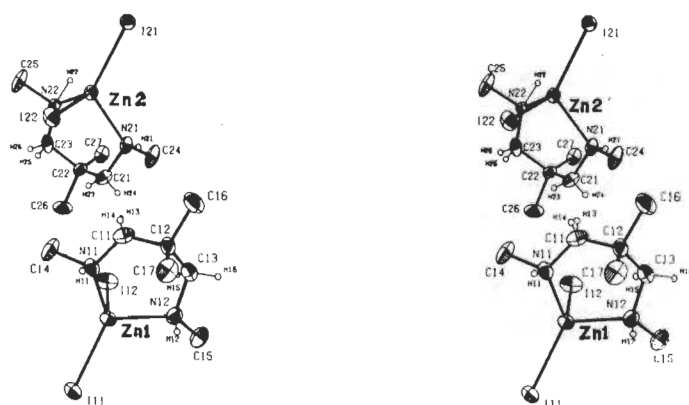


Fig. 2 Stéréogramme des deux molécules composant l'élément asymétrique du BSNZnI_2 , dessiné par ORTEP2 (7). Les ellipsoïdes de vibration thermique correspondent à une probabilité de 20% et les atomes d'hydrogène sont dessinés avec un rayon correspondant à 0.1 Å.

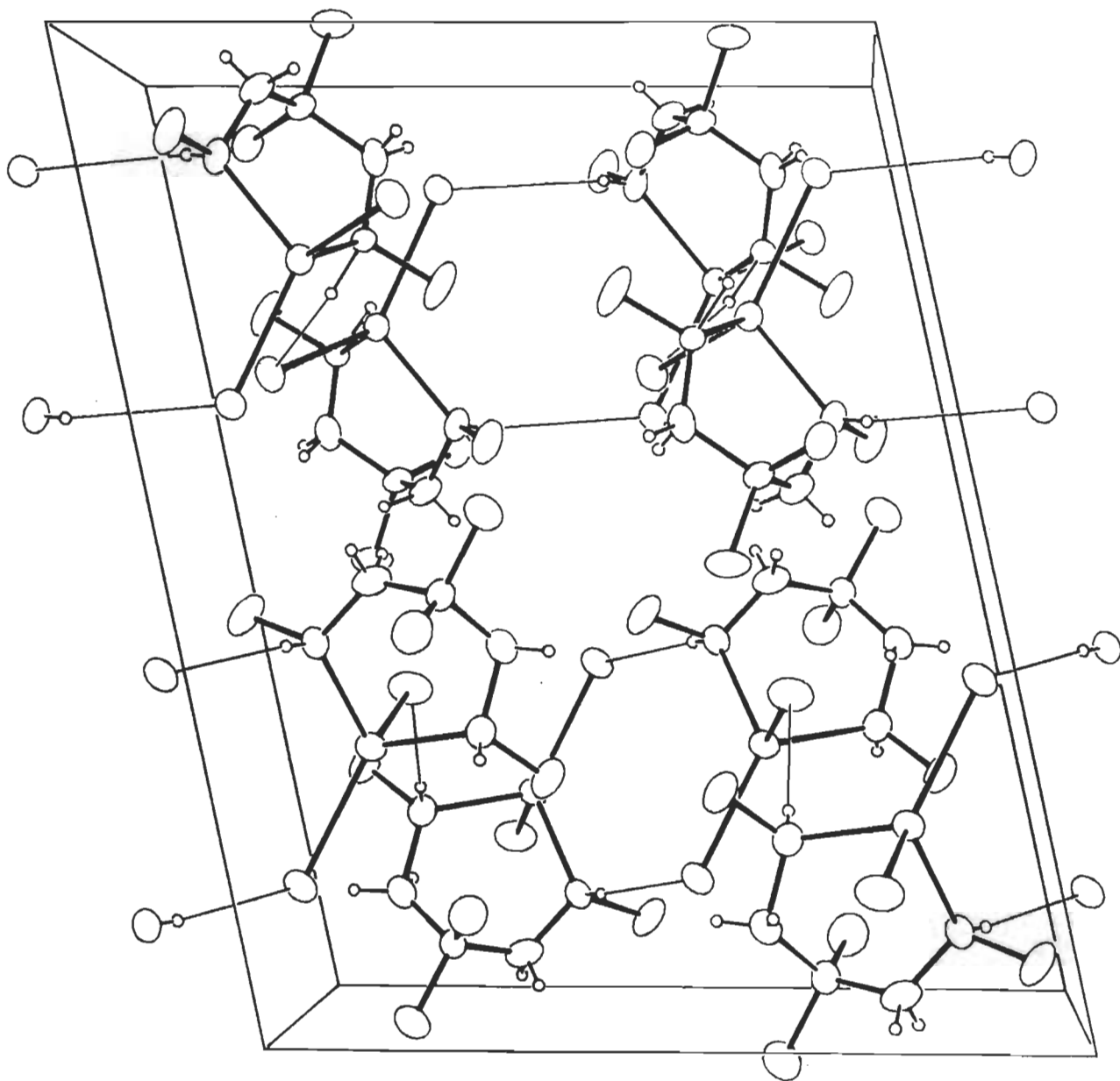


Fig 3 Maille élémentaire

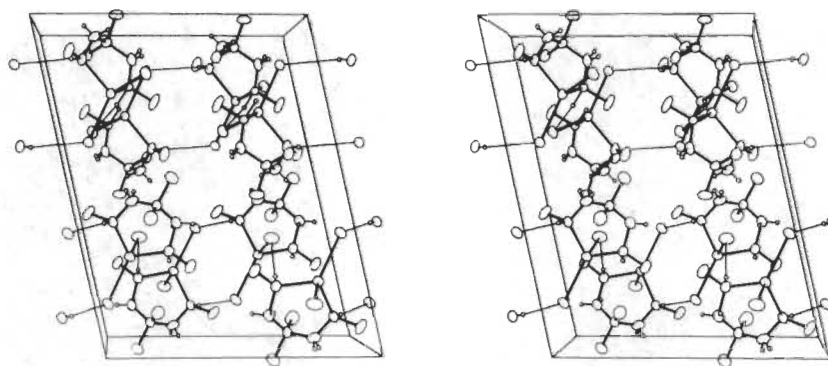


Fig. 4 Stéréogramme représentant une vue, dans la direction b , de la maille élémentaire et de l'empilement des molécules du BSNZnI_2 , dessiné par ORTEP2 (7). Les ponts hydrogène intermoléculaires, formant un réseau bidimensionnel parallèle au plan bc , sont représentés par des traits fins. Telle que nous l'avons choisie, la maille élémentaire est composée d'une tranche d'un plan de la série 1 pour la partie inférieure et d'une tranche d'un plan de la série 2 pour la partie supérieure. Les ellipsoïdes de vibration thermique correspondent à une probabilité de 20%, et les atomes d'hydrogène sont dessinés avec un rayon correspondant à 0.1\AA .

Tableau 2. Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires ^a
 (a) Première molécule de l'unité asymétrique

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Angle (deg)
Zn(1) - I(1,1)	2.543(3)	I(1,1) - Zn(1) - I(1,2)	118.55(9)
Zn(1) - I(1,2)	2.562(3)	I(1,1) - Zn(1) - N(1,1)	114.0 (4)
Zn(1) - N(1,1)	2.04 (2)	I(1,1) - Zn(1) - N(1,2)	109.8 (6)
Zn(1) - N(1,2)	2.04 (2)	I(1,2) - Zn(1) - N(1,1)	106.4 (4)
		I(1,2) - Zn(1) - N(1,2)	107.9 (5)
		N(1,1) - Zn(1) - N(1,2)	98.0 (7)
N(1,1) - C(1,1)	1.47 (3)	Zn(1) - N(1,1) - C(1,1)	109. (2)
N(1,1) - C(1,4)	1.49 (3)	Zn(1) - N(1,1) - C(1,4)	114. (1)
		C(1,1) - N(1,1) - C(1,4)	112. (2)
C(1,1) - C(1,2)	1.52 (4)	N(1,1) - C(1,1) - C(1,2)	119. (2)
C(1,2) - C(1,3)	1.55 (3)	C(1,1) - C(1,2) - C(1,3)	108. (2)
C(1,2) - C(1,6)	1.57 (3)	C(1,1) - C(1,2) - C(1,6)	107. (2)
C(1,2) - C(1,7)	1.54 (3)	C(1,1) - C(1,2) - C(1,7)	110. (2)
		C(1,3) - C(1,2) - C(1,6)	105. (2)
		C(1,3) - C(1,2) - C(1,7)	113. (2)
		C(1,6) - C(1,2) - C(1,7)	113. (2)
		C(1,2) - C(1,3) - N(1,2)	117. (2)
N(1,2) - C(1,3)	1.48 (3)	C(1,3) - N(1,2) - C(1,5)	111. (2)
N(1,2) - C(1,5)	1.50 (3)	C(1,3) - N(1,2) - Zn(1)	112. (2)
		C(1,5) - N(1,2) - Zn(1)	114. (1)
N(1,1) - H(1,1)	0.9 (2)	H(1,1) - N(1,1) - Zn(1)	116. (10)
		H(1,1) - N(1,1) - C(1,1)	99. (8)
		H(1,1) - N(1,1) - C(1,4)	105. (10)
N(1,2) - H(1,2)	0.6 (2)	H(1,2) - N(1,2) - Zn(1)	122. (21)
		H(1,2) - N(1,2) - C(1,3)	91. (19)
		H(1,2) - N(1,2) - C(1,5)	104. (23)
C(1,1) - H(1,3)	1.3 (2)	H(1,3) - C(1,1) - N(1,1)	110. (7)
		H(1,3) - C(1,1) - C(1,2)	112. (7)
		H(1,3) - C(1,1) - H(1,4)	87. (25)
C(1,1) - H(1,4)	0.6 (3)	H(1,4) - C(1,1) - N(1,1)	105. (21)
		H(1,4) - C(1,1) - C(1,2)	118. (23)
C(1,3) - H(1,5)	1.2 (2)	H(1,5) - C(1,3) - N(1,2)	89. (7)
		H(1,5) - C(1,3) - C(1,2)	123. (8)
		H(1,5) - C(1,3) - H(1,6)	105. (13)
C(1,3) - H(1,6)	1.0 (2)	H(1,6) - C(1,3) - N(1,2)	119. (11)
		H(1,6) - C(1,3) - C(1,2)	104. (11)

b) Deuxième molécule de l'unité asymétrique

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Angle (deg)
Zn(2) - I(2,1)	2.548(2)	I(2,1) - Zn(2) - I(2,2)	117.67(10)
Zn(2) - I(2,2)	2.560(3)	I(2,1) - Zn(2) - N(2,1)	111.6 (4)
Zn(2) - I(2,2)	2.03 (2)	I(2,1) - Zn(2) - N(2,2)	111.9 (4)
Zn(2) - N(2,2)	2.04 (2)	I(2,2) - Zn(2) - N(2,1)	106.6 (4)
		I(2,2) - Zn(2) - N(2,2)	109.3 (4)
		N(2,1) - Zn(2) - N(2,2)	97.9 (6)
N(2,1) - C(2,1)	1.47 (2)	Zn(2) - N(2,1) - C(2,1)	111. (1)
N(2,1) - C(2,4)	1.49 (2)	Zn(2) - N(2,1) - C(2,4)	112. (1)
		C(2,1) - N(2,1) - C(2,4)	110. (2)
C(2,1) - C(2,2)	1.54 (3)	N(2,1) - C(2,1) - C(2,2)	116. (2)
C(2,2) - C(2,3)	1.53 (3)	C(2,1) - C(2,2) - C(2,3)	112. (2)
C(2,2) - C(2,6)	1.60 (3)	C(2,1) - C(2,2) - C(2,6)	105. (2)
C(2,2) - C(2,7)	1.50 (2)	C(2,1) - C(2,2) - C(2,7)	112. (2)
		C(2,3) - C(2,2) - C(2,6)	105. (2)
		C(2,3) - C(2,2) - C(2,7)	113. (2)
		C(2,6) - C(2,2) - C(2,7)	110. (2)
		C(2,2) - C(2,3) - N(2,2)	116. (2)
N(2,2) - C(2,3)	1.46 (3)	C(2,3) - N(2,2) - C(2,5)	113. (2)
N(2,2) - C(2,5)	1.51 (3)	C(2,3) - N(2,2) - Zn(2)	110. (1)
		C(2,5) - N(2,2) - Zn(2)	112. (1)
N(2,1) - H(2,1)	1.0 (2)	H(2,1) - N(2,1) - Zn(2)	120. (10)
		H(2,1) - N(2,1) - C(2,1)	97. (9)
		H(2,1) - N(2,1) - C(2,4)	105. (10)
N(2,2) - H(2,2)	0.8 (2)	H(2,2) - N(2,2) - Zn(2)	77. (14)
		H(2,2) - N(2,2) - C(2,3)	135. (15)
		H(2,2) - N(2,2) - C(2,5)	104. (15)
C(2,1) - H(2,3)	0.9 (2)	H(2,3) - C(2,1) - N(2,1)	103. (10)
		H(2,3) - C(2,1) - C(2,2)	107. (11)
		H(2,3) - C(2,1) - H(2,4)	122. (16)
C(2,1) - H(2,4)	0.9 (2)	H(2,4) - C(2,1) - N(2,1)	98. (11)
		H(2,4) - C(2,1) - C(2,2)	110. (12)
C(2,3) - H(2,5)	0.9 (2)	H(2,5) - C(2,3) - N(2,2)	107. (11)
		H(2,5) - C(2,3) - C(2,2)	108. (12)
		H(2,5) - C(2,3) - H(2,6)	111. (14)
C(2,3) - H(2,6)	1.0 (2)	H(2,6) - C(2,3) - N(2,2)	101. (9)
		H(2,6) - C(2,3) - C(2,2)	113. (10)

α . Les écarts-types entre parenthèses incluent l'incertitude sur les positions atomiques et sur les paramètres de la maille.

Tableau 3. Longueurs et angles des liaisons hydrogènes intermoléculaires^a

Liaisons	Longueur N-H($\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$)	Longueur H---I($\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$)	Longueur N-I($\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$)	Angle (deg)
N(1,1)-H(1,1)---I(1,1)	0.94(15)	2.98(15)	3.834(14)	152. (12)
N(1,2)-H(1,2)---I(1,2)	0.65(21)	3.24(22)	3.833(18)	153. (24)
N(2,1)-H(2,1)---I(2,1)	1.03(17)	2.76(17)	3.728(14)	156. (13)
N(2,2)-H(2,2)---I(2,2)	0.83(17)	3.28(19)	3.923(16)	136. (16)

a. Les écarts-types entre parenthèses incluent l'incertitude sur les positions atomiques et sur les paramètres de la maille.

CHAPITRE 3

Ayant déterminé la structure cristalline et moléculaire du complexe de l'iodure de zinc avec le bis(méthylamino)-1,3-diméthyl-2,2 propane (1) et ainsi vérifié la nature pseudo-cyclohexane de ce chélate, nous avons démontré que les molécules se regroupent, via des ponts hydrogène, en deux séries de plans alternés, chaque série ne comprenant que des unités "dimériques" reliées par symétrie. Cependant, il restait à établir pourquoi le système BSNZnX_2 présente une conformation "rigide" en solution à la température ambiante, alors que le système BSNCdX_2 , dans les mêmes conditions, demande un abaissement de température avant de présenter un comportement semblable. Conséquemment, il nous a paru à propos de faire une étude de la structure cristalline et moléculaire du complexe de l'iodure de cadmium avec le BSN.

Il serait bon de mentionner les raisons qui nous ont motivés à choisir les complexes d'iode pour l'étude cristallographique plutôt que ceux du brome ou du chlore. D'abord, nous avons à notre disposition de bons monocristaux et les résultats obtenus pour le BSNZnI_2 nous encourageaient à étudier le BSNCdI_2 . Ensuite, une fois qu'il est établi qu'il y a présence de liaisons hydrogène du type $\text{N-H}\cdots\text{X-Zn}$ avec l'iode, il est à prévoir que nous retrouverons le même type de liaisons avec les complexes de brome et de chlore.

A) Partie expérimentale

1- Préparation

Les cristaux de BSNCdI_2 furent préparés par deux des auteurs de (10) soient messieurs W. Kasowski et C. Bordeleau, et une description de la synthèse est donnée dans (1).

2- Identification de la molécule

Nom: complexe de l'iodure de cadmium avec le

BIS(METHYLAMINO)-1, 3 DIMETHYL-2, 2 PROPANE

Formule chimique: $[(\text{CH}_3)_2 - \text{C} - (\text{CH}_2 - \text{N}(\text{H})\text{CH}_3)_2 - \text{CdI}_2]$

Symbole: BSNCdI_2

Densité observée: $2.08 < \rho_0 < 2.28$ g/cc (par flottation)

Coefficient d'absorption linéaire pour $\text{MoK}\alpha$: 56.8 cm^{-1}

Couleur des cristaux: blanche

Nombre d'électrons par molécule: 2.28

3- Mesures cristallographiques

Le cristal choisi pour l'étude cristallographique est un prisme d'environ $0.30 \times 0.25 \times 0.10$ mm. L'extinction systématique des réflexions $0k0$ pour $k \neq 2n$ et des réflexions $h0l$ pour $l \neq 2n$, observée sur les photographies de précession et les photographies de Weissenberg a permis d'établir que le BSNCdI_2 appartient au groupe spatial $\text{P2}_1/\text{c}$.

Les paramètres de la maille élémentaire affinés par la méthode des moindres carrés se lisaient:

$$|\vec{a}| = 17.055 (5) \text{Å}$$

$$|\vec{b}| = 13.016 (4) \text{Å}$$

$$|\vec{c}| = 13.563 (4) \text{Å}$$

$$\beta = 102.54 (2)^\circ$$

$$V = 2939.0 (1.4) \text{Å}^3$$

ce qui nous permet de dire qu'il y avait encore 8 molécules par maille élémentaire donc 1824 électrons pour une densité calculée de 2.24 g/cc.

Nous avons mesuré 2886 réflexions dans $\frac{1}{2}$ de la sphère d'Ewald par la méthode $\theta/2\theta$ avec $2\theta_{\text{maximum}} = 40^\circ$; de ce nombre 2023 ont été retenues comme observables ($I > 2\sigma$) pour l'affinement de la structure.

B) Résolution et affinement de la structure

Dans le chapitre 2, nous avons présenté la détermination de la structure du BSNZnI_2 . Or, comme le groupe spatial du BSNCdI_2 est identique à celui du BSNZnI_2 , que les paramètres de la maille sont pratiquement les mêmes et que la synthèse de ces deux complexes laissait prévoir des composés analogues, nous avons supposé que les deux composés étaient isotypes et nous avons directement affiné les positions atomiques fractionnaires de Cd, I, N et C du BSNCdI_2 en prenant comme point de départ les valeurs correspondantes trouvées pour le BSNZnI_2 .

Après 3 cycles d'affinement (programme CRYLSQ de X-RAY 72) avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur résiduel

$$R = \Sigma (||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$$

est tombé à 0.116. Nous avons alors introduit les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, et après 4 cycles d'affinement supplémentaires, la valeur de R s'est stabilisée à 0.040. Nous avons fait ensuite une série de Fourier différence (programme FOURR de (11)) dans l'espoir de voir apparaître les atomes d'hydrogène; mais cette tentative, comme dans le cas du BSNZnI_2 , s'est avérée infructueuse, les pics, où auraient dû se trouver les atomes d'hydrogène, étant du même ordre de grandeur que le fond continu sur les sections de densité électronique. Ceci peut être attribué à l'influence de la forte densité électronique des atomes d'iode et des atomes de cadmium qui masque la contribution du nuage électronique de l'hydrogène.

A ce stade, puisque la coordination tétraédrique des atomes de carbone C(1,1), C(1,3), C(2,1) et C(2,3) et des atomes d'azote N(1,1), N(1,2), N(2,1) et N(2,2) est connue, nous avons calculé (programme BONDAT de (11)) et introduit leurs atomes d'hydrogène dans l'affinement en bloquant leurs facteurs d'agitation thermique à $U = 0.03$. Après 3 cycles d'affinement supplémentaires, tous les atomes ayant des facteurs d'agitation thermique anisotrope, sauf les atomes d'hydrogène, le facteur résiduel R s'est stabilisé à sa

valeur finale 0.039. Dans les mêmes conditions, le facteur résiduel pondéré avec $1/\sigma_F^2$

$$R_w = [\sum \omega (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}$$

est tombé à la valeur 0.066.

Pour l'affinement, nous avons utilisé les facteurs de diffusion donnés dans (4) pour les atomes de Cd, I, N et C et les facteurs de diffusion donnés dans (6) pour l'hydrogène. La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée à l'annexe. Le tableau 4 contient les coordonnées atomiques fractionnaires et les coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Tableau 4. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$) a,b

Atome	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd(1)	2818(1)	5733(1)	1676(1)	599(9)	595(9)	720(9)	-50(7)	82(7)	34(7)
I(1,1)	1394(1)	6069(1)	425(1)	747(10)	976(11)	731(9)	8(8)	-49(8)	84(8)
I(1,2)	3385(1)	3809(1)	2186(1)	825(10)	551(9)	1523(14)	21(8)	88(10)	126(9)
N(1,1)	3898(10)	6530(12)	1322(11)	722(108)	825(127)	548(108)	-333(101)	61(99)	-30(84)
N(1,2)	3000(11)	6555(15)	3186(14)	794(177)	869(154)	706(119)	198(101)	227(125)	77(98)
C(1,1)	4539(13)	6599(18)	2214(20)	640(157)	766(160)	1253(212)	2(121)	345(159)	89(153)
C(1,2)	4406(11)	7268(16)	3102(13)	720(142)	1036(171)	603(119)	-336(124)	163(115)	-210(119)
C(1,3)	3876(14)	6678(19)	3692(15)	843(171)	1167(182)	673(134)	-76(146)	44(127)	-92(137)
C(1,4)	4173(13)	6010(17)	462(17)	1220(185)	1134(180)	1166(173)	-383(149)	815(154)	-542(148)
C(1,5)	2518(13)	6058(15)	3878(15)	1156(173)	853(146)	988(152)	-63(131)	610(140)	134(124)
C(1,6)	5243(14)	7345(23)	3864(17)	937(185)	2070(295)	956(171)	-543(188)	-14(152)	-169(181)
C(1,7)	4039(14)	8348(15)	2730(17)	1297(195)	556(135)	1278(186)	-156(133)	424(160)	-107(128)
Cd(2)	7237(1)	3023(1)	2703(1)	634(9)	616(9)	568(8)	-67(7)	158(7)	49(7)
I(2,1)	8697(1)	3213(1)	3926(1)	653(8)	816(9)	626(8)	-10(7)	85(7)	120(7)
I(2,2)	6693(1)	4463(1)	1292(1)	988(11)	791(9)	687(8)	-99(8)	66(8)	253(7)
N(2,1)	6198(10)	2841(11)	3479(11)	886(116)	489(97)	567(98)	-93(88)	313(95)	-15(74)
N(2,2)	6970(9)	1459(11)	1968(10)	421(92)	807(103)	506(88)	176(79)	103(80)	-10(75)
C(2,1)	5487(13)	2351(17)	2835(18)	678(160)	743(150)	989(182)	-49(127)	422(132)	-15(131)
C(2,2)	5609(9)	1304(13)	2419(13)	514(114)	635(124)	760(123)	-32(94)	240(103)	-226(106)
C(2,3)	6127(15)	1325(17)	1616(14)	1047(226)	608(146)	513(135)	78(131)	114(150)	-182(102)
C(2,4)	6004(14)	3852(15)	3896(15)	1530(207)	663(135)	948(149)	57(132)	723(149)	-253(117)
C(2,5)	7430(14)	1326(16)	1131(16)	1665(223)	865(152)	1134(168)	-121(153)	1046(171)	-265(138)
C(2,6)	4723(11)	978(17)	1814(17)	514(133)	1170(186)	1421(193)	-340(124)	118(133)	-305(153)
C(2,7)	5943(11)	529(12)	3264(13)	992(151)	429(105)	780(125)	-37(101)	369(115)	90(99)

Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
H(1,1)	3871(112)	7005(133)	991(134)	H(2,1)	6167(110)	2511(133)	3886(125)
H(1,2)	2725(137)	6873(166)	3117(170)	H(2,2)	7511(98)	1215(112)	2549(114)
H(1,3)	4815(94)	5890(124)	2362(114)	H(2,3)	5317(95)	2848(122)	2282(114)
H(1,4)	4854(98)	7075(125)	2079(118)	H(2,4)	5169(105)	2383(144)	3141(130)
H(1,5)	3759(101)	5957(123)	3562(121)	H(2,5)	5868(121)	1651(141)	1249(135)
H(1,6)	3838(80)	7054(104)	4295(97)	H(2,6)	5992(97)	805(124)	1198(122)

a. Le facteur de température de chaque atome est de la forme $\exp[-2\pi^2(a^2h^2U_{11}+b^2k^2U_{22}+c^2l^2U_{33}+2a*b*hkU_{12}+2a*c*hlU_{13}+2b*c*klU_{23})]$.

b. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

N.B. 1. Pour l'uniformité du tableau ci-dessus, les écarts-types sont écrits de manière à toucher le dernier chiffre significatif.

2. Les coordonnées x,y,z, sont des coordonnées fractionnaires donc sans unités. ex: $x=X/a$ où X est la position vraie de l'atome en Å et a est le paramètre de maille en Å.

C) Description de la structure

La structure du BSNCdI_2 ayant été supposée et prouvée isostructurale à celle du BSNZnI_2 , leurs stéréogrammes sont donc semblables (voir fig. 2 et 4). Alors la description de la structure du BSNCdI_2 peut être lue dans le premier chapitre. Le tableau 5 contient les distances et les angles des liaisons intramoléculaires, alors que le tableau 6 contient les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène intermoléculaires.

Tableau 5. Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires ^a
 (a) Première molécule de l'unité asymétrique

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Angle (deg)
Cd(1) - I(1,1)	2.679(2)	I(1,1) - Cd(1) - I(1,2)	122.37(7)
Cd(1) - I(1,2)	2.719(2)	I(1,1) - Cd(1) - N(1,1)	117.4 (4)
Cd(1) - N(1,1)	2.26 (2)	I(1,1) - Cd(1) - N(1,2)	115.0 (5)
Cd(1) - N(1,2)	2.27 (2)	I(1,2) - Cd(1) - N(1,1)	102.5 (4)
		I(1,2) - Cd(1) - N(1,2)	103.5 (5)
		N(1,1) - Cd(1) - N(1,2)	91.0 (6)
N(1,1) - C(1,1)	1.45 (3)	Cd(1) - N(1,1) - C(1,1)	111. (1)
N(1,1) - C(1,4)	1.51 (3)	Cd(1) - N(1,1) - C(1,4)	111. (1)
		C(1,1) - N(1,1) - C(1,4)	112. (2)
C(1,1) - C(1,2)	1.54 (3)	N(1,1) - C(1,1) - C(1,2)	118. (2)
C(1,2) - C(1,3)	1.54 (3)	C(1,1) - C(1,2) - C(1,3)	109. (2)
C(1,2) - C(1,6)	1.57 (3)	C(1,1) - C(1,2) - C(1,6)	106. (2)
C(1,2) - C(1,7)	1.58 (3)	C(1,1) - C(1,2) - C(1,7)	112. (2)
		C(1,3) - C(1,2) - C(1,6)	104. (2)
		C(1,3) - C(1,2) - C(1,7)	112. (2)
		C(1,6) - C(1,2) - C(1,7)	113. (2)
		C(1,2) - C(1,3) - N(1,2)	117. (2)
N(1,2) - C(1,3)	1.51 (3)	C(1,3) - N(1,2) - C(1,5)	112. (2)
N(1,2) - C(1,5)	1.52 (3)	C(1,3) - N(1,2) - Cd(1)	113. (1)
		C(1,5) - N(1,2) - Cd(1)	112. (1)
N(1,1) - H(1,1)	0.8 (2)	H(1,1) - N(1,1) - Cd(1)	124. (14)
		H(1,1) - N(1,1) - C(1,1)	112. (13)
		H(1,1) - N(1,1) - C(1,4)	84. (15)
N(1,2) - H(1,2)	0.6 (2)	H(1,2) - N(1,2) - Cd(1)	103. (20)
		H(1,2) - N(1,2) - C(1,3)	130. (20)
		H(1,2) - N(1,2) - C(1,5)	83. (23)
C(1,1) - H(1,3)	1.0 (2)	H(1,3) - C(1,1) - N(1,1)	110. (8)
		H(1,3) - C(1,1) - C(1,2)	119. (9)
		H(1,3) - C(1,1) - H(1,4)	114. (14)
C(1,1) - H(1,4)	0.9 (2)	H(1,4) - C(1,1) - N(1,1)	105. (10)
		H(1,4) - C(1,1) - C(1,2)	88. (11)
C(1,3) - H(1,5)	1.0 (2)	H(1,5) - C(1,3) - N(1,2)	71. (10)
		H(1,5) - C(1,3) - C(1,2)	121. (11)
		H(1,5) - C(1,3) - H(1,6)	127. (14)
C(1,3) - H(1,6)	1.0 (1)	H(1,6) - C(1,3) - N(1,2)	101. (8)
		H(1,6) - C(1,3) - C(1,2)	110. (9)

b) Deuxième molécule de l'unité asymétrique

Liaison		Longueur (Å)	Liaison		Angle (deg)
Cd(2)	- I(2,1)	2.687(2)	I(2,1)	- Cd(2) - I(2,2)	120.01(7)
Cd(2)	- I(2,2)	2.714(2)	I(2,1)	- Cd(2) - N(2,1)	115.9 (4)
Cd(2)	- N(2,1)	2.26 (2)	I(2,1)	- Cd(2) - N(2,2)	115.1 (4)
Cd(2)	- N(2,2)	2.27 (1)	I(2,2)	- Cd(2) - N(2,1)	102.7 (4)
			I(2,2)	- Cd(2) - N(2,2)	108.3 (3)
			N(2,1)	- Cd(2) - N(2,2)	90.5 (5)
N(2,1)	- C(2,1)	1.48 (3)	Cd(2)	- N(2,1) - C(2,1)	113. (1)
N(2,1)	- C(2,4)	1.50 (2)	Cd(2)	- N(2,1) - C(2,4)	110. (1)
			C(2,1)	- N(2,1) - C(2,4)	112. (2)
C(2,1)	- C(2,2)	1.51 (3)	N(2,1)	- C(2,1) - C(2,2)	117. (2)
C(2,2)	- C(2,3)	1.54 (3)	C(2,1)	- C(2,2) - C(2,3)	113. (2)
C(2,2)	- C(2,6)	1.60 (2)	C(2,1)	- C(2,2) - C(2,6)	104. (2)
C(2,2)	- C(2,7)	1.54 (2)	C(2,1)	- C(2,2) - C(2,7)	112. (2)
			C(2,3)	- C(2,2) - C(2,6)	105. (2)
			C(2,3)	- C(2,2) - C(2,7)	111. (2)
			C(2,6)	- C(2,2) - C(2,7)	111. (2)
			C(2,2)	- C(2,3) - N(2,2)	117. (1)
N(2,2)	- C(2,3)	1.42 (3)	C(2,3)	- N(2,2) - C(2,5)	112. (1)
N(2,2)	- C(2,5)	1.52 (3)	C(2,3)	- N(2,2) - Cd(2)	110. (1)
			C(2,5)	- N(2,2) - Cd(2)	110. (1)
N(2,1)	- H(2,1)	0.7 (2)	H(2,1)	- N(2,1) - Cd(2)	129. (15)
			H(2,1)	- N(2,1) - C(2,1)	90. (13)
			H(2,1)	- N(2,1) - C(2,4)	100. (15)
N(2,2)	- H(2,2)	1.1 (1)	H(2,2)	- N(2,2) - Cd(2)	84. (8)
			H(2,2)	- N(2,2) - C(2,3)	145. (9)
			H(2,2)	- N(2,2) - C(2,5)	91. (9)
C(2,1)	- H(2,3)	1.0 (2)	H(2,3)	- C(2,1) - N(2,1)	104. (9)
			H(2,3)	- C(2,1) - C(2,2)	111. (10)
			H(2,3)	- C(2,1) - H(2,4)	105. (17)
C(2,1)	- H(2,4)	0.8 (2)	H(2,4)	- C(2,1) - N(2,1)	104. (13)
			H(2,4)	- C(2,1) - C(2,2)	116. (14)
C(2,3)	- H(2,5)	0.7 (2)	H(2,5)	- C(2,3) - N(2,2)	125. (16)
			H(2,5)	- C(2,3) - C(2,2)	98. (17)
			H(2,5)	- C(2,3) - H(2,6)	88. (17)
C(2,3)	- H(2,6)	0.9 (2)	H(2,6)	- C(2,3) - N(2,2)	114. (11)
			H(2,6)	- C(2,3) - C(2,2)	109. (12)

α. Les écarts-types entre parenthèses incluent l'incertitude sur les positions atomiques et sur les paramètres de la maille.

Tableau 6. Longueurs et angles des liaisons hydrogènes intermoléculaires^a

Liaisons	Longueur N-H($\overset{\circ}{\text{Å}}$)	Longueur H---I($\overset{\circ}{\text{Å}}$)	Longueur N-I($\overset{\circ}{\text{Å}}$)	Angle (deg)
N(1,1)-H(1,1)---I(1,1)	0.76(18)	3.13(17)	3.887(16)	175. (17)
N(1,2)-H(1,2)---I(1,2)	0.62(22)	3.13(22)	3.731(19)	168. (25)
N(2,1)-H(2,1)---I(2,1)	0.71(18)	3.07(17)	3.745(15)	159. (16)
N(2,2)-H(2,2)---I(2,2)	1.12(14)	2.91(14)	3.879(13)	145. (10)

a. Les écarts-types entre parenthèses incluent l'incertitude sur les positions atomiques et sur les paramètres de la maille.

CONCLUSION

Nous savions, d'après des résultats antérieurs (1), que le BSNZnI_2 forme en solution à la température ambiante un système rigide alors que le BSNCdI_2 forme dans les mêmes conditions un système non-rigide, et que, dans les deux cas, les N-méthyles oscillent de la position axiale à la position équatoriale. Un des buts du présent travail était de connaître la position des N-méthyles en phase cristalline pour les deux complexes précités. Les résultats ont démontré que, dans chacun des complexes, les N-méthyles se retrouvent en position équatoriale. Un second but était d'expliquer pourquoi en solution à la température ambiante, le système BSNZnI_2 est rigide alors que le second, soit le BSNCdI_2 , demande un abaissement de température avant de présenter le même comportement. En comparant les tableaux 2 et 5, et en regardant plus spécialement l'environnement du Zn d'une part et du Cd d'autre part, on remarque que dans le cas du BSNZnI_2 , l'angle N-Zn-N est de l'ordre de 98° avec des distances interatomiques Zn-N de l'ordre de 2.04 \AA , tandis que pour son vis-à-vis, le BSNCdI_2 , l'angle N-Cd-N lui est de l'ordre de 90.7° avec des distances de l'ordre de 2.26 \AA . L'environnement des atomes de Zn et Cd devant être tétraédrique, on remarque que celui du Zn est plus près du tétraèdre idéal (dont les angles sont de 109°) que celui du Cd. Il est donc raisonnable de croire que la molécule BSNZnI_2 soit plus stable en solution que celle du BSNCdI_2 . Ceci expliquerait à notre avis pourquoi le système BSNZnI_2 est stable à la température ambiante, c'est-à-dire, pourquoi la fréquence d'inversion chaise-chaise est moins élevée, toujours à la température ambiante, que dans le cas du BSNCdI_2 (1).

De plus, les ponts-hydrogène N-H...I, bien que peu fréquents, furent déjà observés dans le passé, et Davis et Wood (5) en particulier, pour le composé $\text{Ti}[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_6 \text{I}_3$, ont observé une distance moyenne N...I de 3.685 \AA et une distance moyenne H...I de 2.82 \AA . Dans le cas du BSNZnI_2 , nous avons observé une distance moyenne N...I de $3.830(16) \text{ \AA}$ et une dis-

tance moyenne H---I de 3.06(18) Å tandis que dans le second cas, celui du BSNCdI_2 , nous avons remarqué une distance moyenne N---I de 3.811(16) Å et de 3.06(18) Å pour le lien H---I. Bien que ces distances soient un peu plus grandes que celles trouvées par Davis et Wood (5), elles sont tout de même inférieures à la somme des rayons de Van der Waals (9) qui est de 4.35 Å pour le lien N-H---I et de 3.35 Å pour le lien H---I. Le lien N-H---I doit être calculé comme étant la somme du rayon de Van der Waals de l'iode soit 2.15 Å, du rayon de Van der Waals de l'hydrogène soit 1.2 Å et du rayon de Van der Waals de l'azote covalent soit 1.0 Å. De plus, Bordeleau (1) a observé que le point de fusion des complexes du BIS(METHYLAMINO)-1,3 DIMETHYL-2,2 PROPANE, symbolisé par "BSN", est toujours plus élevé que celui des complexes correspondants du BIS(DIMETHYLAMINO)-1,3 DIMETHYL-2,2 PROPANE, symbolisé par "BTN". Il est à noter que les "BTN", $(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{N}-(\text{CH}_3)_2)_2$, ne peuvent former des ponts-hydrogène avec l'azote. Aussi, ces observations, en plus du fait que les atomes d'hydrogène trouvent leur point d'équilibre dans l'affinement et réduise quelque peu le facteur résiduel R, nous amène à conclure que les ponts-hydrogène existent effectivement dans les deux complexes du "BSN". Ce modèle a, de plus, l'avantage de donner une explication élégante de la structure.

Par ailleurs, en ce qui concerne les distances moyennes N-H qui sont de 0.86(18) Å dans le premier cas et de 0.80(18) Å dans le second, elles sont plus courtes que leurs analogues mesurées par diffraction neutronique (2) qui sont elles en moyenne de 1.01 Å. Il en est de même pour les distances moyennes C-H qui sont respectivement de 0.98(15) Å et de 0.90(15) Å comparativement à 1.10 Å par les neutrons. Ceci peut s'expliquer par le fait que

dans une diffraction par les R-X, ce qui diffracte c'est le nuage électronique alors que dans une diffraction neutronique ce qui diffracte, c'est le noyau atomique. Puisque dans un lien X-H, le nuage électronique de l'hydrogène n'est plus sphérique et centré sur le noyau atomique mais elliptique et étiré vers l'atome X; il s'en suit que le centre de masse du nuage électronique est plus près de l'atome X que le centre de masse de l'hydrogène même. Donc, par diffraction des R-X, nous mesurons des distances X-H plus courtes qu'elles ne le sont en réalité.

APPENDICES

Calcul des $\sigma(I)$ et $\sigma(F)$,
changement d'axe, programmation

A- Calcul des $\sigma(I)$ et des $\sigma(F)$

Lorsqu'on mesure les réflexions dues à des R-X, le bruit de fond doit toujours être considéré. Si le bruit de fond a été mesuré, de part et d'autre de chaque réflexion durant un temps égal à la moitié du temps total, alors l'intensité nette I est donnée par:

$$I_{\text{nette}} = P - (B_1 + B_2) \quad .1.$$

où P : compte total pour le balayage d'une réflexion

B_1 et B_2 : le fond continu de part et d'autre de la réflexion.

La déviation standard sur l'intensité nette est donnée par

$$\text{l'expression: } \sigma(I_{\text{nette}}) = (P + B_1 + B_2)^{\frac{1}{2}} \quad .2.$$

Cette expression exprime l'erreur due seulement aux fluctuations statistiques du comptage. Une erreur additionnelle doit cependant être incluse afin de tenir compte de l'instabilité de l'appareillage. Ceci peut être déterminé à partir des réflexions standard qui sont mesurées périodiquement, dans notre cas à toutes les cinquante réflexions, et qui est dans le domaine compris entre 0.01 et 0.02 pour les instruments employés de nos jours. En supposant la valeur minimale, nous avons pour la déviation standard sur l'intensité relative une valeur donnée par:

$$\sigma(I_{\text{rel}}) = (\sigma^2(I_{\text{nette}}) + (0.01 I_{\text{nette}})^2)^{\frac{1}{2}} \quad .3.$$

La déviation standard sur les facteurs de structure F peut être dérivée de l'équation:

$$F = \frac{K}{(Lp)^{\frac{1}{2}}} (I_{\text{rel}})^{\frac{1}{2}} \quad .4.$$

où K: facteur d'échelle

$(1/L_p)^{\frac{1}{2}}$: facteur de Lorentz-polarisation.

En dérivant cette dernière équation, on trouve:

$$dF = \frac{1 \text{ K } dI_{rel}}{2 (L_p)^{\frac{1}{2}} (I_{rel})^{\frac{1}{2}}} \quad .5.$$

Si on fait l'approximation que:

$dF = \sigma(F)$ et que $dI_{rel} = \sigma(I_{rel})$, alors on obtient que:

$$\sigma(F) = \frac{1 \text{ K } \sigma(I_{rel})}{2 (L_p)^{\frac{1}{2}} (I_{rel})^{\frac{1}{2}}} \quad .6.$$

Si on remplace dans .6. la valeur de $\sigma(I_{rel})$ de .3., alors

on a que:

$$\sigma(F) = \frac{1 \text{ K } (\sigma^2(I_{nette}) + (0.01 I_{nette})^2)^{\frac{1}{2}}}{2 (L_p)^{\frac{1}{2}} (I_{rel})^{\frac{1}{2}}} \quad .7.$$

et en substituant la valeur $I_{nette} \equiv I_{rel}$ de .1. et

$\sigma(I_{nette})$ de .2., on obtient finalement:

$$\sigma(F) = \frac{1 \text{ K } (P + B_1 + B_2 + (0.01 I_{nette})^2)^{\frac{1}{2}}}{2 (L_p)^{\frac{1}{2}} (P - (B_1 + B_2))^{\frac{1}{2}}} \quad .8.$$

B- Changement d'axes

A la figure 5 qui représente le patron de diffraction du cristal à base de Zinc pour l'étage " $h0l$ ", il est intéressant de noter la symétrie de la géométrie et de l'intensité des points de diffraction. De plus, le patron de l'étage " $h1l$ " nous a permis de dire que celui de l'étage " $h0l$ " possède une extinction de colonnes.

Ce patron de diffraction peut être représenté par deux systèmes possibles. Le premier (fig. 6) possède les axes a_1^* et c_1^* qui sont séparés d'un angle β_1^* tandis que le second (fig. 7) est décrit par a_2^* , c_2^* et β_2^* . Le premier système d'axes choisi le fut à cause de la géométrie extérieure du cristal qui laissait voir des faces séparées de β_1 degrés ($\beta_1 = 180^\circ - \beta_1^*$) et les conditions d'extinction nous déclaraient le groupe spatial $P2_1/c$. Le second système fut regardé à cause d'un β_2 ($\beta_2 = 180^\circ - \beta_2^*$) plus près de 90° . Ce second système, possédant les mêmes conditions d'extinction que le premier, se voulait lui aussi du groupe spatial $P2_1/c$. De plus, dans les deux cas, le volume étant le même, on prédisait donc le nombre de 8 molé-

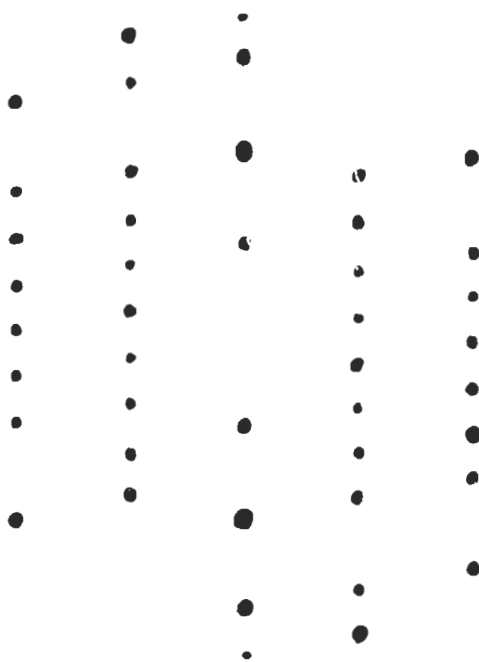


Fig. 5 Patron de diffraction du cristal à base de Zn.

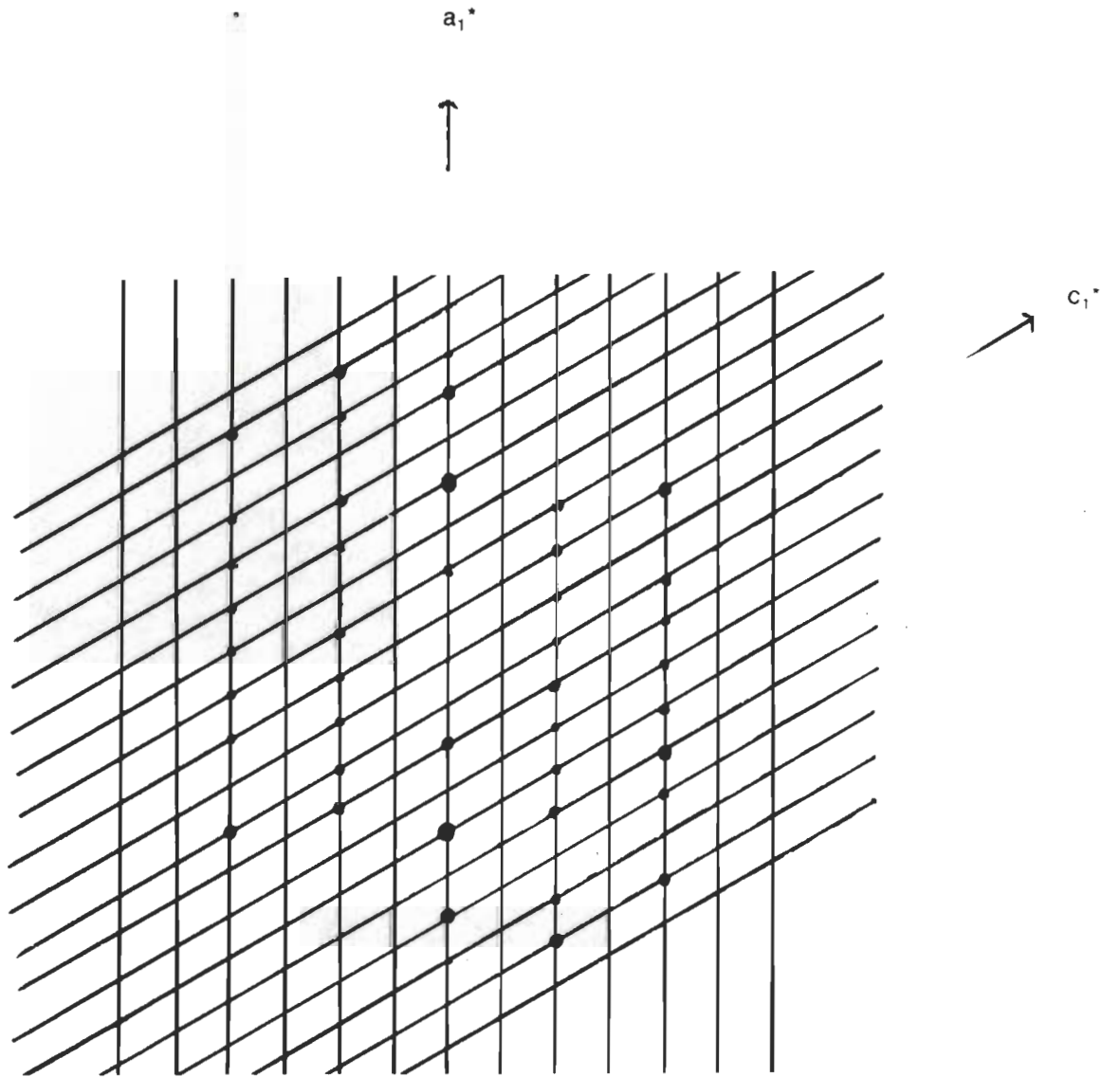


Fig. 6 Schéma du système d'axes initial.

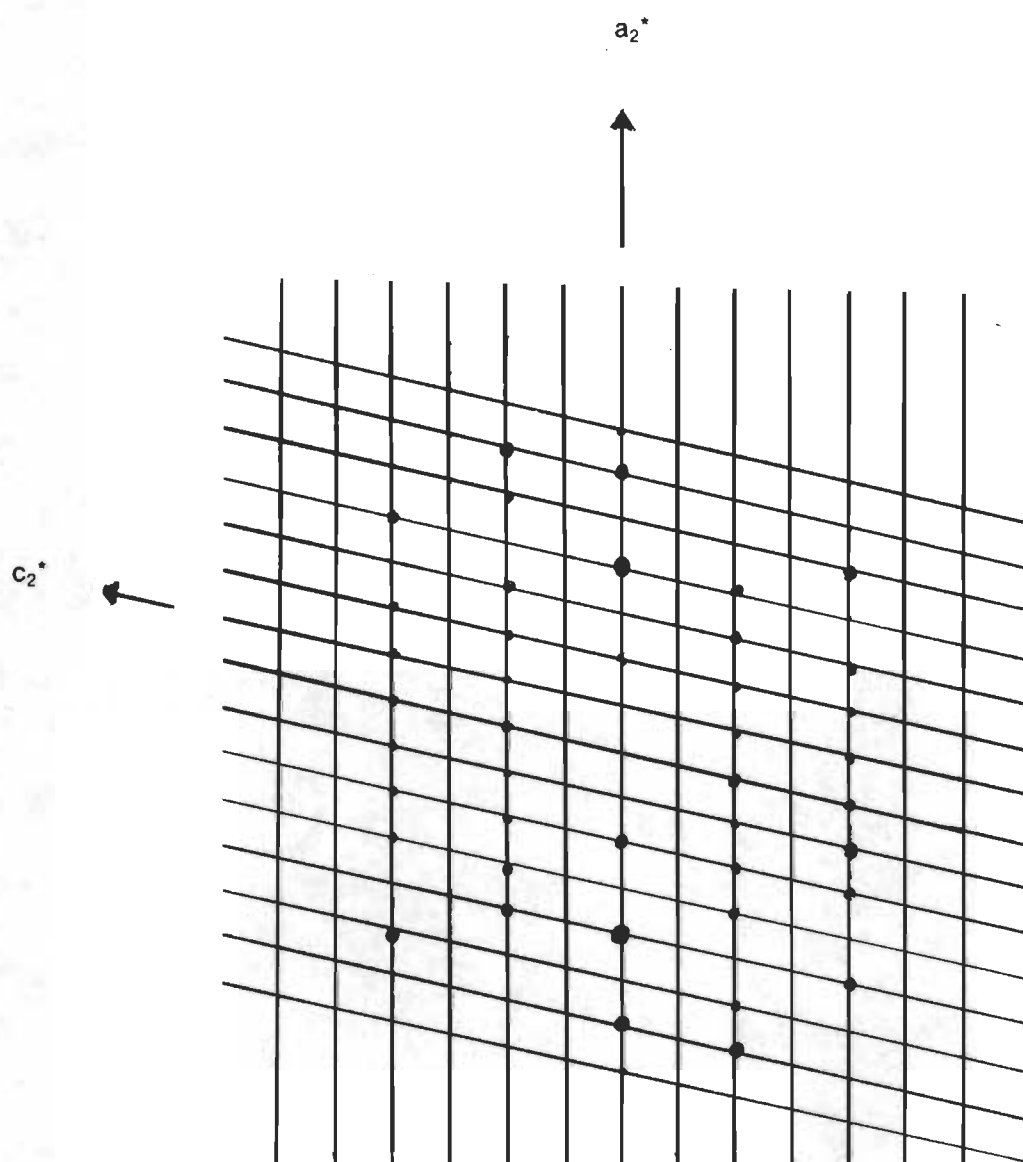


Fig. 7 Schéma du système d'axes final.

cules par maille élémentaire. Cependant, la convention internationale nous suggérerait de prendre comme système le second à cause de son angle β_2 plus près de 90° .

C - Programmation "X-RAY System" version juin 1972

Voici, par ordre chronologique, les programmes mentionnés dans ce texte et une brève explication de leur fonction; il est à noter que ce ne sont que les principaux programmes qui ont été utilisés dans le traitement de nos données.

- ABSORB : évalue l'absorption par le cristal pour chaque mesure et corrige les intensités mesurées par le diffractomètre;
- DATRDN : prépare un fichier binaire de données et exécute un traitement préliminaire de ces données et des symétries;
- NORMSF : étalonne de façon préliminaire les données, évalue les facteurs de structure quasi-normalisés (E) et estime un facteur d'agitation thermique global;
- SINGEN : forme des triplets qui serviront à la détermination des phases;
- PHASE : cherche des relations "Sigma-2" pour un ensemble de phases possibles;
- CRYLSQ : affine par la méthode des moindres carrés les données cristallographiques;

- FOURR : exécute les transformations de Fourier qui donneront les différentes cartes, soit celle de Patterson, de densité électronique, ou celle dite "différence", ou encore la carte des "E";
- BONDAT : génère les positions des atomes qui sont liés entre eux;
- ORTEP : ce programme doit produire, grâce à un traceur "x-y", des illustrations de haute qualité, incluant des paires stéréoscopiques des dessins de structure avec agitation thermique.

ANNEXE

Facteurs de structure

N.B. Cette liste des facteurs de structure observés et calculés
a été versée au dépôt des données non-publiées.

Facteurs de structure du BSNZnI₂ observés et calculés (x 10)

[illegible]

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Bordeleau, C. (1975). Complexes des halogénures de Zinc et de Cadmium avec le bis(méthylamino)-1, 3 diméthyl-2, 2 propane.
Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke.
- (2) Brown, I.D. et Weiss, P. (1969-1974), Bond index to the determination of inorganic crystal structure. McMaster University, Ontario, Canada.
- (3) Cotton, F.A. et Wilkinson, G. (1966). Advanced inorganic chemistry. Interscience Publishers.
- (4) Cromer, D.T. et Waber, J.T. (1965). Acta Crystallographica 18, 104-109.
- (5) Davis, P.H. et Wood, J.S. (1970). Inorganic chemistry 9(1), 1111-1116.
- (6) International tables for X-Ray crystallography, Volume III (1968).
Kynoch Press, Birmingham, England.
- (7) Johnson, C.K. (1965). Ortep. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- (8) Kittel, C. (1966). Introduction to solid state physics, 3e édition.
John Wiley & Sons.
- (9) Pauling, L. (1960). The nature of the chemical bond, 3e édition.
Cornell University, Press Ithaca, N.Y., U.S.A.
- (10) Richard, P., Boulanger, A., Guedon, J.F., Kasowski, W. et Bordeleau, C. (1977). Acta Crystallographica . B33, 1310-1316.

- (11) Stewart, J.M., Kruger, G.J., Ammon, H.L., Dickinson, C. et Hall, S.R. (1972). The X-Ray system - version of June 1972. Technical Report TR-192. Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.
- (12) Vallée, B.L. (1955). Advanced Protein Chemistry 10, 317.
- (13) Eichorn, G.L. (1963). Advanced Chemical Service 37, 37.
- (14) Main, P. (1974). Introduction to direct methods. N.A.T.O. Advanced Study Institute.